

**UNTERSUCHUNGEN AN ARGYRODITANALOGEN
SILBERCHALKOGENIDEN Ag_8MX_6
(M = Ge, Si, Sn; X = S, Se, Te)**

vorgelegt

von

Johanna Freiin Unterrichter von Rechtenthal

aus

Brixen

München

1976

**UNTERSUCHUNGEN AN ARGYRODITANALOGEN
SILBERCHALKOGENIDEN Ag_8MX_6**

(M = Ge, Si, Sn; X = S, Se, Te)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Johanna Freiin Unterrichter von Rechtenthal
aus
Brixen

München
1976

UNTERSUCHUNGEN AN ARBYDITANALOGEN
SILBERHALKODENEN
(M. - 19. 12. 76 - 1. 1. 77)

Inaugural Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



1. Berichterstatter: Prof. Dr. K.-J. Range
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiss
- Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1976

Diese Arbeit wurde im Oktober 1972 am Institut für anorganische Chemie der Universität München begonnen und am Institut für Chemie der Universität Regensburg im Oktober 1976 beendet.

Herrn Prof. Dr. Klaus-Jürgen Range danke ich herzlich für die Betreuung der Arbeit, sein großes Interesse an ihrem Fortgang und viele wertvolle Diskussionen.

Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften bin ich für die Bereitstellung von Rechenzeit an der EDV-Anlage TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums München zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung.....	IV
A <u>Einleitung</u>	1
B <u>Die Kristallstrukturen von triklinem Ag_8GeS_6</u> <u>und von Ag_8GeTe_6</u>	4
B 1. Die Kristallstruktur von triklinem Ag_8GeS_6	4
B 1.1. Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe	4
B 1.2. Bestimmung der Atomparameter.....	6
B 1.3. Verbesserung durch Vergleich mit Ag_8GeTe_6	19
B 2. Die Kristallstruktur von Ag_8GeTe_6	27
B 2.1. Überlegungen zur Symmetrie.....	27
B 2.2. Die tetragonale Näherung.....	28
B 2.3. Die rhomboedrische Näherung.....	33
B 2.4. Verfeinerung des rhomboedrischen Modells.....	36
B 3. Strukturbeschreibung von Ag_8GeS_6 und Ag_8GeTe_6 ...	53
B 3.1. Vergleich Ag_8GeS_6 - Ag_8GeTe_6 ; Abstände und Winkel.	53
B 3.2. Das Tetraedergerüst.....	60
B 3.3. Die Verteilung der Silberatome.....	67
B 3.4. Eine höhere Symmetrie?.....	74
C <u>Die Ag_8MX_6-Verbindungen</u>	77
C 1. Allgemeines.....	77
C 2. <u>Ag_8SiSe_6</u>	79
C 2.1. Aufnahmefethoden und Bestimmung der Gitterkon- stanten und der Raumgruppe.....	79
C 2.2. Herleitung der Se- und Si-Parameter.....	82
C 2.3. Verfeinerung der Parameter.....	86
C 3. <u>Ag_8GeSe_6</u>	87
C 3.1. Aufnahmefethoden und Bestimmung der Gitterkon- stanten und der Raumgruppe.....	87

	Seite
C 3.2. Direkte Methoden.....	88
C 3.3. Bestimmung der Se- und Ge-Parameter.....	89
C 3.4. Die statistische Verteilung der Silberatome.....	92
C 4. Ag_8SnS_6	94
C 5. Ag_8SiS_6	95
C 6. Ag_8GeS_6	96
C 6.1. Aufnahmefethoden und Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe.....	96
C 6.2. Strukturaufklärung über Pattersonmethoden in der Raumgruppe Pbam.....	97
C 6.3. Direkte Methoden.....	98
C 6.4. Parameterbestimmung in der Raumgruppe Pba2.....	99
C 7. Ag_8SnSe_6 , Ag_8SiTe_6 , Ag_8SnTe_6	103
D <u>Diskussion</u>	104
D 1. Der Aufbau dichter Strukturen aus Kugelpackungen	104
D 2. Frank-Kasper-Polyeder als Bauelemente ternärer Chalkogenide mit tetraedrisch koordinierten Kationen.....	109
D 3. Phasenumwandlungen und Symmetriebeziehungen.....	119
D 3.1. Phasenumwandlungen.....	119
D 3.2. Symmetriebeziehungen zwischen den Ag_8MX_6 -Verbindungen.....	126
D 4. Ionenleitvermögen von Ag_8GeTe_6	141
E <u>Experimentelles</u>	143
E 1. Darstellung der Verbindungen Ag_8MX_6	143
E 1.1. Hochtemperatursynthese.....	143
E 1.2. Hydrothermalsynthese.....	144
E 2. Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung der Kristallstrukturen.....	145
E 2.1. Pulvertechnik.....	145

	Seite
E 2.2. Indizierung und Gitterkonstantenbestimmung.....	146
E 2.3. Bestimmung der Dichte und der Zahl der Formel- einheiten pro Elementarzelle.....	146
E 2.4. Bestimmung der relativen Intensitäten.....	146
E 2.5. Strukturbestimmung.....	147
E 2.5.1. Pattersonsynthese.....	147
E 2.5.2. Fourier- und Differenzfouriersynthese.....	149
E 2.5.3. Verfeinerung der Strukturparameter.....	149
F <u>Tabellen</u>	152
G <u>Literaturverzeichnis</u>	188

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit strukturellen Untersuchungen an ternären Silberchalkogeniden Ag_8MX_6 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Diese Verbindungen wurden erstmals in Form von Einkristallen dargestellt. Eine vollständige Kristallstrukturbestimmung von Ag_8GeTe_6 und triklinem Ag_8GeS_6 führte zu den in Tabelle I und II wiedergegebenen kristallographischen Daten.

Tabelle I Kristallographische Daten von triklinem Ag_8GeS_6

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Achsen und Winkel	$a = 7.512(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 60.03(2)^\circ$ $b = 7.516(2) \text{ \AA}$ $\beta = 60.04(2)^\circ$ $c = 7.514(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 60.04(2)^\circ$
Volumen der EZ	$V = 300.2 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten / EZ	$Z = 1$
Dichte (röntg.)	$\rho = 6.24 \text{ g/cm}^3$
Besetzte Punktlagen:	Alle Atome in 1a (x,y,z)

Atom	x	y	z	k	U_{iso}
S1	0.6514(27)	0.6044(41)	0.6168(55)	1.0000	0.0500(57)
S2	0.8723(45)	0.8748(40)	0.8834(25)	1.0000	0.0419(53)
S3	0.2508(54)	0.2446(56)	0.2481(55)	1.0000	0.0109(28)
S4	0.2566(54)	0.2894(24)	0.7307(50)	1.0000	0.0484(57)
S5	0.2610(44)	0.7417(41)	0.2611(44)	1.0000	0.0366(51)
S6	0.7287(44)	0.2587(45)	0.2858(42)	1.0000	0.0394(54)
Ge	0.1241(20)	0.1337(19)	0.1199(14)	1.0000	0.0234(19)

In den beiden Verbindungen liegt ein bei ternären Chalkogeniden bisher noch nicht beobachtetes Bauprinzip vor. Die Anionen bil-

Tabelle II Kristallographische Daten von Ag_8GeTe_6

Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	R3
Achsen und Winkel	$a = 8.176(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 60.0^\circ$
Volumen der EZ	$V = 386.5 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten / EZ	$Z = 1$
Dichte (röntg.)	$\rho = 7.307 \text{ g/cm}^3$
Besetzte Punktlagen:	Te1, Te2, Te3 in 1a Te4 in 3b Ge in 1a alle Ag in 3b

Atom	x	y	z	k
Te1	0.0000(2)	0.0000(2)	0.0000(2)	0.3333
Te2	0.2550(3)	0.2550(3)	0.2550(3)	0.3333
Te3	0.6183(2)	0.6183(2)	0.6183(2)	0.3333
Te4	0.6176(6)	0.6204(5)	0.1150(4)	1.0000
Ge	0.4916(3)	0.4916(3)	0.4916(3)	0.3333

den ein dreidimensionales Gerüst aus miteinander verknüpften Frank-Kasper-Polyedern. Ihre Anordnung entspricht der der Metallatome in einer kubische Laves-Phase. Das so gebildete Gitter enthält nur Tetraederlücken, die unterschiedlich stark verzerrt sind. Die Germaniumatome besetzen reguläre Anionentetraeder derart, daß isolierte GeX_4 -Einheiten vorliegen. Im Gegensatz dazu ist das Silber statistisch über eine sehr große Zahl eng benachbarter Tetraederlücken verteilt. Die dadurch auftretenden kurzen Ag-Ag-Abstände sind nur zu erklären, wenn man annimmt, daß Silber in Form nichtlokalisierter Ag^+ -Ionen vorliegt. In Obereinstimmung mit dieser Vorstellung wurde für Ag_8GeTe_6 ein merkliches Ionenleitvermögen nachgewiesen. Bemerkenswert ist, daß die Verteilung der

Silberionen über die zur Verfügung stehenden Lücken nicht gleichmäßig ist; die vorwiegend besetzten Lücken werden durch Telluratome mit hohen Temperaturfaktoren gebildet. Trotz der kurzen Ag-Ag-Abstände sind die Ag-X-Abstände "normal" (Ag-S: 2.05 Å bis 2.90 Å; Ag-Te: 2.13 Å bis 2.98 Å); die Koordinationszahlen für Silber sind 2, 3 und 4.

Von den Verbindungen Ag_8GeSe_6 , Ag_8SiSe_6 , Ag_8SnS_6 , Ag_6SiS_6 und Ag_8GeS_6 wurden die Kristalldaten bestimmt (Tabelle III). Dabei ergaben sich erhebliche Abweichungen von den in der Literatur angegebenen, aus Pulverdaten abgeleiteten Werten.

Für Ag_8GeS_6 , Ag_8SiSe_6 und Ag_8GeSe_6 gelang darüber hinaus die Festlegung der MX_6 -Teilgitter. Diese sind topologisch praktisch identisch mit dem in Ag_8GeTe_6 gefundenen. Aus den durchgeführten Strukturrechnungen geht deutlich hervor, daß in allen untersuchten Verbindungen das Silber statistisch über eine sehr große Zahl von Lücken verteilt sein muß.

Die strukturellen Beziehungen zwischen den einzelnen Verbindungen lassen sich durch Gruppe-Untergruppebeziehungen verdeutlichen. Es wird gezeigt, daß man, ausgehend von der hochsymmetrischen Anordnung einer kubischen Laves-Phase, alle gefundenen Raumgruppen durch stufenweisen Symmetrieabbau über maximale Untergruppen erhalten kann. In dieses Schema fügen sich auch die Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen der Ag_8MX_6 -Verbindungen ein.

Tabelle III Kristallsysteme der Ag₃MX₆-Verbindungen

Kristallsystem	Ag ₃ GeTe ₆	Ag ₃ SnSe ₆	Ag ₃ GeSe ₆	Ag ₃ SiSe ₆	Ag ₃ SnS ₆	Ag ₃ SiS ₆	Ag ₃ GeS ₆
Phase	rhomboedr. o. kubisch γ ^I	kubisch γ ^I	kubisch γ ^I	tetragonal γ ^{II}	ortho- rhombisch β ^V	ortho- rhombisch β ^V	ortho- rhombisch β ^V
Achsen	a = 8.176 Å	a = 11.148 Å	a = 10.991 Å	a = 7.706 Å c = 11.014 Å	a = 15.317 Å b = 15.127 Å c = 10.713 Å	a = 14.963 Å b = 15.123 Å c = 10.464 Å	a = 15.177 Å b = 14.952 Å c = 10.608 Å
Volumen	V = 386.5 Å ³	V = 1385.4 Å ³	V = 1327.7 Å ³	V = 654.0 Å ³	V = 2483.8 Å ³	V = 2367.3 Å ³	V = 2407.2 Å ³
Raumgruppe	R3	F43m		I4/m2	Pba2	Pna2 ₁	Pba2
Kristallsystem	kubisch β ^I	ortho- rhombisch β ^{II}	ortho- rhombisch β ^{III}	ortho- rhombisch β ^{IV}			triklin
Phase							
Achsen	a = 11.545 Å	a = 15.825 Å b = 15.644 Å c = 11.049 Å	a = 7.742 Å b = 7.852 Å c = 10.925 Å	a = 15.421 Å b = 15.491 Å c = 11.035 Å			a = 7.512 Å b = 7.516 Å c = 7.514 Å
Volumen	V = 1538.8 Å ³	V = 2735.4 Å ³	V = 664.2 Å ³	V = 2636.2 Å ³			V = 300.2 Å ³
Raumgruppe		Cmm2	Pnm2 ₁	P***			P1
							α = 60.03° β = 60.04° γ = 60.04°

A Einleitung

Die Kristallstrukturen ternärer Silberchalkogenide lassen sich im allgemeinen von der Zinkblende - oder Wurtzitstruktur, d.h. formal von dichtesten Kugelpackungen der Anionen ableiten. Voraussetzung ist dabei, daß die Gesamtzahl der Kationen nicht größer als die der Anionen ist. Die wissenschaftliche und technische Bedeutung solcher Verbindungen hat in den letzten Jahren zu einer kaum noch überschaubaren Fülle von Veröffentlichungen geführt ^{1,2,3}). Demgegenüber weiß man über silberreiche ternäre Sulfide, Selenide und Telluride nur wenig. Zu den bekannten Vertretern gehören die natürlich vorkommenden Minerale Argyrodit und Canfieldit.

Im Jahre 1885 fand A. Weisbach in der Grube Himmelsfürst bei Freiberg/Sachsen ein neues silberreiches Mineral, das er wegen seines auffallenden Glanzes Argyrodit nannte ⁴). Seit Clemens Winkler 1886 bei der Analyse dieses Minerals das Element Germanium entdeckte ⁵), kommt dem Argyrodit $\text{Ag}_8(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_6$ eine historische Bedeutung zu. Obwohl seitdem immer wieder an der Strukturaufklärung des Argyrodits und seiner synthetischen Varianten gearbeitet wurde, liegt bis heute kein einheitliches Bild des Argyrodit-Typs vor.

Die ältesten Arbeiten zum Argyrodit-Problem stammen aus den Jahren 1908 (Goldschmidt ^{6,9}) und 1922 (Schneiderhöhn und Ramdohr ⁷)). 1931 versuchten Palacios und Salvia ⁸) in Spanien und 1936-1937 Cambi und Monselise ¹⁰) in Italien dem natürlichen Argyrodit auf die Spur zu kommen. Dabei stellten letztere erstmals eine gewisse Phasenbreite der Verbindung fest. 1940 befaßte sich Hiller ¹¹) mit Argyrodit (Ag_8GeS_6) und Canfieldit (Ag_8SnS_6), 1944 Frondel ¹²). Die erhaltenen unterschiedlichen Ergebnisse sind wahrscheinlich auf die verschiedene Herkunft der natürlichen Proben zurückzuführen.

In den letzten Jahren sind silberreiche Verbindungen auch unter kristallchemischen Gesichtspunkten interessant geworden. Es gibt wenig ternäre Chalkogenide, die mehr Kationen als Anionen enthalten. Die Verbindungen Ag_8MX_6 bieten die Möglichkeit, neue Prinzipien der Atomanordnung in kationenreichen Verbindungen zu studieren.

Darüberhinaus gewinnen Silberverbindungen wegen ihres häufig auftretenden Ionenleitvermögens immer größere Bedeutung. Auch hierbei sind vor allem kationenreiche Verbindungen wichtig. Strukturell gesehen ist die Koordination der Ag-Atome interessant. Bisher sind in Chalkogeniden Beispiele für lineare, trigonale, tetraedrische und oktaedrische Koordination gefunden worden. Es ist nur wenig darüber bekannt, wie die Koordination der Ag-Atome durch die Art des Anionengitters beeinflusst wird.

Bei allen Untersuchungen tritt die Schwierigkeit auf, daß die Fundstätten für Argyrodit hauptsächlich in Freiberg in Sachsen und für Canfieldit in Colquecaca in Bolivien liegen und man an Original-Proben dieser Lagerstätten praktisch nicht herankommt. Somit verlagerte sich das Interesse zunehmend auf synthetischen Argyrodit unter gleichzeitiger Ausweitung auf die übrigen Verbindungen der Reihe Ag_8MX_6 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Neuere Arbeiten stammen von Cambi und Elli¹³⁾ (1961-1965), Fiorentini Potenza und Elli¹⁴⁾, H. Hahn¹⁵⁾ (1965), Gorochov^{16,17)} (1968), Boivin, Thomas und Tridot¹⁸⁾ (1967) und Pistorius und Gorochov¹⁹⁾ (1970). Man entnimmt den vor allem von Gorochov¹⁷⁾ erarbeiteten Phasendiagrammen, daß jede Verbindung mindestens zwei, meist mehr Modifikationen besitzt. Für die Mehrzahl dieser Modifikationen wurden aus Pulveraufnahmen kubische Elementarzellen unterschiedlicher Größe abgeleitet¹⁵⁾.

Die schwarzen metallisch glänzenden Verbindungen sind außerordentlich hart und spröde. Ihr chemisches Verhalten ist bemerkenswert:

Nimmt man die von Hiller¹¹⁾ beschriebene Empfindlichkeit gegen Röntgen-Strahlen als für Silberverbindungen nicht ungewöhnlich hin, so erstaunt die chemische Stabilität der synthetisch

dargestellten "Minerale" sowohl gegen Säuren als auch gegen Basen. Sie sind im Gegensatz zu den extrem feuchtigkeitsempfindlichen Germanium- und Siliziumchalkogeniden an Laborluft jahrelang ohne erkennbare Veränderung haltbar.

Auch das Verhalten bei hohen Drücken deutet auf strukturelle Besonderheiten hin. Die Verbindungen ändern ihre Struktur bis zu einem Druck von 45 kbar bei 450°C nicht. Erst bei höheren Drücken treten komplizierte Zersetzungsreaktionen auf ^{20,21}). Ternäre Silberchalkogenide, die sich von der Zinkblende - oder Wurtzitstruktur ableiten, gehen dagegen schon bei etwa 20 kbar in höher koordinierte Phasen über ²²).

Ziel der vorliegenden Arbeit war festzustellen, wieweit diese besonderen Eigenschaften auf den strukturellen Aufbau zurückzuführen sind. Dabei stand die Strukturbestimmung im Vordergrund, doch wurden auch Phasenumwandlungen untersucht. Die Arbeit befaßt sich nur mit künstlich hergestellten Verbindungen der Stöchiometrie Ag_8MX_6 . Wenn der Name Argyrodit für die Verbindung Ag_8GeS_6 verwendet wird, so ist damit immer nur die sogenannte Argyrodit-Struktur gemeint, nicht das natürlich vorkommende Mineral.

B Die Kristallstrukturen von triklinem Ag_8GeS_6
und von Ag_8GeTe_6

B 1. Die Kristallstruktur von triklinem Ag_8GeS_6

B 1.1. Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe

Nach den in der Literatur angegebenen Verfahren ^{15,16)} wurde Ag_8GeS_6 bisher bei hoher Temperatur aus den Elementen oder binären Komponenten dargestellt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur findet man stets Pseudomorphosen nach der oberhalb 223°C stabilen Hochtemperaturphase, die im allgemeinen nur unvollständig in die Tieftemperaturphase umgewandelt sind. Es wurde deshalb nach Möglichkeiten gesucht, Ag_8GeS_6 bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes zu synthetisieren. Von den verschiedenen überprüften Verfahren (Nagel ²³⁾) hat sich insbesondere die Hydrothermalsynthese aus konzentrierter Salzsäure bewährt. Während bei der "trockenen" Hochtemperaturreaktion Ag_8GeS_6 immer in einer schwarzen, metallisch glänzenden Form anfiel, erhielt man über die Hydrothermalsynthese neben den schwarzen Kristallen auch dunkelrote, dünne Nadeln, die lichtempfindlich sind. Kristalle dieses Habitus wurden bisher von Ag_8GeS_6 nicht beschrieben. Im Kapitel E 1. wird näher auf die Darstellung, im D 2. auf die Umwandlungen eingegangen.

Schwarze Ag_8GeS_6 -Kristalle besitzen eine große Elementarzelle mit acht Formeleinheiten und werden in Kapitel C 6. behandelt. Die Elementarzelle der dunkelroten Kristalle enthält dagegen nur eine Formeleinheit; die Strukturaufklärung sollte hieran im Vergleich zur großen Elementarzelle leichter durchzuführen sein.

Die Vermessung eines Einkristalls von ca. $0.2 \times 0.2 \times 0.5$ mm Größe erfolgte an einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer (Nonius, CAD4)*. Die bei der ersten automatischen Peaksuche

* Herrn Prof. Strähle, Tübingen, danke ich für die Möglichkeit, den Kristall dort zu vermessen.

gefundenen drei kürzesten nicht koplanaren Gittervektoren spannen eine Elementarzelle mit den Dimensionen

$$\begin{array}{ll} a = 7.495 \text{ \AA} & \alpha = 60.12^\circ \\ b = 7.505 \text{ \AA} & \beta = 60.13^\circ \\ c = 7.507 \text{ \AA} & \gamma = 60.17^\circ \end{array}$$

auf. Diese Zelle ist nur dann reduziert, wenn man $b=c$ und $\alpha=\beta=\gamma$ annimmt, was auf Grund der Meßgenauigkeit (Achsen: $\pm 0.01 \text{ \AA}$, Winkel: $\pm 0.05^\circ$) möglich ist. Sie kann dann in eine monoklin C-zentrierte Zelle überführt werden mit $a = 12.991 \text{ \AA}$, $b = 7.523 \text{ \AA}$, $c = 7.495 \text{ \AA}$ und $\beta = 125.11^\circ$. Dieser monoklinen Metrik entspricht jedoch keine monokline Symmetrie: die Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe wichen stark voneinander ab.

Eine weitere Verfeinerung der ursprünglichen Gitterkonstanten aus Reflexen bei höherem Beugungswinkel ergab mit

$$\begin{array}{ll} a = 7.512(2) \text{ \AA} & \alpha = 60.03(2)^\circ \\ b = 7.516(2) \text{ \AA} & \beta = 60.04(2)^\circ \\ c = 7.514(2) \text{ \AA} & \gamma = 60.04(2)^\circ \end{array}$$

eine weitere Annäherung der drei Achsen und Winkel. Nimmt man alle Achsen und Winkel innerhalb der Meßgenauigkeit als gleich an (d.h. $a=b=c = 7.514 \text{ \AA}$ und $\alpha=\beta=\gamma = 60.04^\circ$), so läßt sich die triklin Zelle auch in rhomboedrischer Metrik beschreiben. Wegen der nur geringen Abweichungen der Winkel von 60° ist sie auch nahezu kubisch flächenzentriert. Die gemessenen Intensitäten sprechen jedoch deutlich dafür, daß nur triklin Symmetrie vorliegt. Die Zelle wurde deshalb in der nicht reduzierten triklinen Aufstellung belassen.

Es wurden 1863 Reflexe vermessen, wobei 288 nach der geometrischen Korrektur einen F-Wert von 0 hatten. Die restlichen 1575 Reflexe wurden auf Symmetrie untersucht. In der wegen der Metrik überprüften Raumgruppe P3 wichen die symmetriegleichen Struktur Faktoren

durchschnittlich 44 % voneinander ab. Eine trigonale Symmetrie konnte daher trotz solcher Metrik ausgeschlossen werden. Eine statistische Analyse der normalisierten Strukturaktoren bei mittlerem $\sin \Theta/\lambda$ machte eine nicht zentrosymmetrische Raumgruppe wahrscheinlich. Verwendete man die triklinen Raumgruppe P1 und mittelte lediglich über Friedel-Paare, so wichen diese im Durchschnitt nur 1.96 % voneinander ab. Diese Tatsache und ein ψ -Scan an einigen Reflexen zeigten, daß keine merkliche Absorption auftrat. Auf eine Absorptionskorrektur wurde deshalb verzichtet.

B 1.2. Bestimmung der Atomparameter

Die Struktur wurde über eine Kombination von Pattersonsynthese und Direkten Methoden gelöst. In der Elementarzelle befindet sich eine Formeleinheit; das sind 8 Silber-, 1 Germanium- und 6 Schwefelatome. Die Maxima der dreidimensionalen Pattersonsynthese in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle gibt Tabelle 1.

In der triklinen Raumgruppe P1 muß jedem Atom ein eigenes Parametertripel x, y, z zugeordnet werden, doch deutet die Metrik der Verbindung eine enge Verwandtschaft zu höhersymmetrischen (z.B. rhomboedrischen und kubischen) Zellen anderer Verbindungen an, die später beschrieben werden. Diese höhere Symmetrie erkennt man bereits in den Peaks der Pattersonfunktion, deren $[u, v, w]$ -Tripel zur dreizähligen Symmetrie geordnet werden können.

Neben Betrag und Richtung der interatomaren Vektoren vermittelt eine Pattersonsynthese über das integrale Peakvolumen auch Aussagen, zwischen welchen Atomen die Vektoren auftreten. Das integrale Peakvolumen ist proportional dem Produkt der Elektronenzahlen $Z_A \cdot Z_B$ der beiden Atome A und B. Allerdings läßt sich das integrale Volumen nur schwer bestimmen. In der Praxis hat sich daher als Maß für das Volumen die Peakhöhe eingebürgert. Diese Größe stellt bei scharfen, steil abfallenden Peaks eine brauchbare Näherung dar. Pattersonpeaks dagegen, die Vektoren zwischen Atomen mit diffuser Elektronenverteilung entsprechen, verschmieren

oft mit dem Untergrund, auch wenn das Produkt ihrer Elektronenzahlen ein merkliches Maximum erwarten ließe. In diesen Fällen ist die Peakhöhe nur noch ein unzulängliches Maß für das Peakvolumen.

Tabelle 1 Maxima der dreidimensionalen Pattersonsynthese von triklinem Ag_8GeS_6
Vektoren

Nr.	relative Höhe	u	v	w	Betrag [Å]
1	999	0.000	0.000	0.000	0.00
2	367	0.500	0.009	0.010	3.83
3	365	0.009	0.008	0.500	3.82
4	365	0.009	0.500	0.009	3.83
5	352	0.489	0.000	0.512	6.35
6	351	0.000	0.510	0.489	6.37
7	349	0.489	0.511	0.001	6.37
8	147	0.138	0.136	0.139	2.53
9	139	0.140	0.601	0.119	5.66
10	136	0.119	0.119	0.621	5.70
11	133	0.378	0.882	0.882	13.31
12	95	0.493	0.501	0.493	9.11
13	90	0.172	0.617	0.619	8.88
14	86	0.381	0.384	0.830	9.95
15	86	0.370	0.388	0.388	7.03
16	82	0.380	0.832	0.380	9.96
17	31	0.258	0.258	0.260	4.76
18	23	0.224	0.760	0.222	7.75
19	21	0.243	0.776	0.776	11.26
20	20	0.225	0.223	0.761	7.76

Beim Ag_8GeS_6 ist für die einzelnen interatomaren Vektoren mit folgenden Elektronenprodukten zu rechnen (Verwendung von neutralen Atomen als Näherung):

atomarer Vektor	Produkt der Elektronenzahlen	normierte Höhe
Ag-Ag	$47 \times 47 = 2209$	109
Ge-Ge	$32 \times 32 = 1024$	51
S-S	$16 \times 16 = 256$	13
Ag-Ge	$47 \times 32 = 1504$	74
Ag-S	$47 \times 16 = 752$	37
Ge-S	$32 \times 16 = 512$	25

Da die Pattersonsynthesen auf relativen Intensitäten basieren, ist es nötig, die beobachteten Peakhöhen mittels des Peaks am Koordinatenursprung zu skalieren. Dieser ist proportional der Summe der Elektronenzahlenquadrate aller in der Elementarzelle vorhandenen Atome. Das ergibt einen Ursprungspeak

$$H_{(000)} = 8 \times 47^2 + 1 \times 32^2 + 6 \times 16^2 = 20.232$$

und einen Skalierungsfaktor

$$K = \frac{H_{(000)\text{beob.}}}{H_{(000)\text{ber.}}} = \frac{999}{20.232} = 0.04938.$$

Durch Multiplikation der Elektronenzahlenprodukte mit dem Skalierungsfaktor erhält man die normierten Peakhöhen. Als höchster Einzelvektor dürfte somit Ag-Ag mit der Höhe 109 vorkommen. Weder das ist der Fall, noch sind ganzzahlige Vielfache davon zu lokalisieren. An den Stellen hoher Intensität fallen daher mehrere Peaks aufeinander und es läßt sich aus ihrer Höhe nicht genau sagen, aus welchen Vektoren diese Maxima gebildet werden. Das Ag liefert 87 % des Streuvermögens, aber nur ein Vektor (Nr. 8) läßt sich auf Grund seines Betrages (2.5 Å) Ag-S- bzw. Ge-S-Abständen zuordnen. Daraus kann man wieder schließen, daß die mit gleicher Höhe auftretenden Peaks ebenfalls durch Ag-S- bzw. Ge-S-Vektoren erzeugt werden. Da sich 752:512 (Elektronenzahlenprodukte) etwa verhalten wie 140:90 (Höhen der Pattersonfunktion), können somit die Ag-S-Vektoren den Maxima mit Höhe 140 und Ge-S-Vektoren denen mit

Höhe 90 zugeteilt werden.

Um nun einen günstigen Startwert zu erhalten, wurden auf die Daten Direkte Methoden zur Phasenbestimmung angewendet*. 6 Reflexe mit hohem E (normalisierter Strukturfaktor) und hohem α (= der Phasenwinkel liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit fest) wurden als Ausgangswerte mit $\phi = 0^\circ$ bzw. 180° festgehalten. Darauf wurde aufgebaut und man erhielt vier "beste" E-maps (Fouriersynthesen mit normalisierten Strukturfaktoren). Auffallend war, daß in allen nur zentrosymmetrische Maxima vorkommen, obwohl nichtzentrosymmetrisch gerechnet wurde. Das heißt, daß die Struktur in wichtigen Teilen zentrosymmetrisch sein muß und nur wenige Atome davon abweichen. Zusätzlich war in allen E-maps wieder die trigonale Symmetrie vorhanden. Aus den Atomlagen der ersten E-map, die mit vielen der zweiten - ursprungsverschoben - übereinstimmen, wurde ein Ausgangstripel für die Pattersonfunktion genommen und dann nur solche Maxima der E-maps übernommen, die nach der Pattersonsynthese erlaubt waren.

Damit erhielt man:

x	y	z		x	y	z	
0.12	0.12	0.12	} für S	0.00	0.00	0.50	} für Ag
0.62	0.12	0.62		0.25	0.25	0.75	
0.12	0.12	0.62		0.38	0.88	0.38	

und einen ersten R-Wert von 0.502.

Mit diesen Atomlagen wurde eine Differenzfouriersynthese und eine E-map über direkte Methoden nach Eingabe einer Teilstruktur gerechnet. Beide lieferten identische neue Punktlagen. Jede neu hinzukommende Atomlage wurde zunächst auf ihre Pattersonabstände und nach kristallchemischen Gesichtspunkten (z.B. Abstand Anion - Kation) geprüft.

* Modifiziertes MULTAN-Verfahren im Programmsystem von G. Sheldrick.

Folgende Koordinatentripel erwiesen sich als besetzbar:

	x	y	z		x	y	z
I	a	0.12	0.12	0.12	II	a	0.62 0.62 0.62
	b	0.12	0.12	0.62		b	0.62 0.12 0.62
		0.12	0.62	0.12			0.12 0.62 0.62
		0.62	0.12	0.12			0.62 0.62 0.12
III	a	0.25	0.25	0.25	IV	a	0.75 0.75 0.75
	b	0.25	0.25	0.75		b	0.75 0.25 0.75
		0.25	0.75	0.25			0.25 0.75 0.75
		0.75	0.25	0.25			0.75 0.75 0.25
V	a	0.00	0.00	0.00	VI	a	0.50 0.50 0.50
	b	0.00	0.50	0.00		b	0.50 0.50 0.00
		0.50	0.00	0.00			0.50 0.00 0.50
		0.00	0.00	0.50			0.00 0.50 0.50
VII	a	0.88	0.88	0.88	VIII	a	0.38 0.38 0.38
	b	0.88	0.88	0.38		b	0.88 0.38 0.38
		0.88	0.38	0.88			0.38 0.38 0.88
		0.38	0.88	0.88			0.38 0.88 0.38

In den E-Maps bzw. Fourier- und Differenzfouriersynthesen wurden durch die rhomboedrische Pseudosymmetrie zusätzlich immer wieder Peaks erzeugt, denen keine echten Atome entsprechen konnten, weil ihre Abstände unter der Summe ihrer Ionenradien lagen. Nahm man solche Atomlagen in die least-squares-Verfeinerung mit auf und gab ihre Parameter frei, so verschlechterte sich der R-Wert nicht und die Ortsparameter änderten sich kaum. Nur durch trial-and-error Methoden konnte man eine echte Atomlage herausfinden; dann trat auch im R-Wert eine merkliche Verbesserung auf.

So kommt z.B. den beiden Atomkombinationen für Ag-Atome

A:	x	y	z	Bezeichnung
	0.145	0.124	0.142	Ia
	0.119	0.108	0.639	Ib
	0.122	0.604	0.641	IIb
	0.669	0.130	0.655	
	0.622	0.612	0.612	IIa

und B:	x	y	z	Bezeichnung
	0.123	0.122	0.144	Ia
	0.114	0.109	0.615	Ib
	0.097	0.618	0.121	
	0.639	0.132	0.163	IIb
	0.616	0.583	0.623	IIa

mit $R = 0.366$ und $R = 0.367$ nach Parameterverfeinerung die gleiche Besetzungswahrscheinlichkeit zu, obwohl sie ein vollkommen anderes Gitter darstellen.

Es wurde nun die beste Kombination der Punktlagen Ia bis VIIb über trial-and-error gesucht. Dabei wurden bei den mit b bezeichneten 3 einzähligen Punktlagen immer alle 3 gleichzeitig (d.h. mit rhomboedrischer Symmetrie) besetzt. Diese verfeinerten triklinen Punktlagen lassen sich mit geringer Idealisierung ins Rhomboedrische übertragen. Besetzt man nämlich nur eine der "b"-Lagen und rechnet eine Fouriersynthese, so findet man, daß die beiden anderen dazugehörigen "b"-Lagen eine genauso hohe Elektronendichte aufweisen. Den besten R-Wert erzielte die Kombination:

1 Ge in Ia, 6 S in IIa+IIIa+IIIb+VIIa und 4 Ag in Ib+1/3IVb mit $R = 0.316$ (Tabelle 2). Jede weitere Zugabe von vollbesetzten Ag-Lagen verschlechterte das Ergebnis.

Tabelle 2 Besetzte Punktlagen für Ag_8GeS_6

Atom	x	y	z	Bezeichnung
Ge	0.128	0.134	0.120	Ia
S1	0.661	0.605	0.617	IIa
S2	0.865	0.875	0.883	VIIa
S3	0.251	0.245	0.248	IIIa
S4	0.257	0.289	0.725	IIIb
S5	0.261	0.742	0.261	
S6	0.741	0.259	0.286	
Ag1	0.641	0.125	0.134	Ib
Ag2	0.135	0.601	0.115	
Ag3	0.107	0.141	0.617	
Ag4	0.246	0.740	0.734	
				IVb

Da auch in der Patterson-Map sich keine Ag-Ag-Vektoren hohen Peaks zuordnen ließen, wurden die Ag-Lagen unterbesetzt, was einer statistischen Verteilung des Ag über die möglichen Gitterplätze entspricht.

Dabei wurden zuerst alle möglichen Ag-Tripel (Ib, IVb bis VIIb) mit je $\frac{1}{3}$ der vollen Besetzung eingesetzt. Diese regelmäßige Verteilung des Ag brachte nur eine unwesentliche Verbesserung ein. Günstiger wirkte sich hingegen die Freigabe der Besetzungszahlen für die bereits vollbesetzten Ag-Atome aus, die auf 0.6 bis 0.8 zurückgingen. Daraufhin gab man die Besetzung der übrigen Ag-Atome frei und sie verfeinerten definiert und schnell konvergierend zu unterschiedlichen Werten.

In fast allen least-squares-Verfeinerungszyklen traten Korrelationen zwischen den zu verfeinernden Parametern auf, wenn mehr als ein Parameter pro Atomlage freigegeben wurde. Die Abhängigkeit der Korrelationskoeffizienten wird in Kapitel E 2.5.4 behandelt.

Im Rhomboedrischen gleichwertige Punktlagen (hier "b" genannt) wiesen nach Freigabe der Lagebesetzungszahlen völlig verschiedene

Besetzungen auf. So erhielt man in den "IVb"-Lagen 19 bis 27 %, in den "VIb"-Lagen 7 bis 8 % Besetzung. Die "IIb"-, "Va"- und "Vb"-Lagen waren leer, obwohl sie in Differenzfouriersynthesen, bedingt durch die Pseudosymmetrie, immer als Peaks erschienen. Bei diesem Stand der Verfeinerung sah die Struktur mit "relativ wenig" Atomen so aus:

Tabelle 3 Statistisch besetzte Punktlagen für triklinen Ag_8GeS_6

Atom	x	y	z	k	U	Bezeichnung
S1	0.6606	0.6044	0.6168	1.0000	0.0191	IIa
S2	0.8723	0.8748	0.8830	1.0000	0.0191	VIIa
S3	0.2508	0.2446	0.2481	1.0000	0.0191	IIIa
S4	0.2566	0.2887	0.7307	1.0000	0.0191	IIIb
S5	0.2610	0.7417	0.2611	1.0000	0.0191	
S6	0.7287	0.2587	0.2858	1.0000	0.0191	
Ge	0.1241	0.1337	0.1199	1.0000	0.0201	Ia
Ag	0.6401	0.1249	0.1341	0.7218	0.0334	Ib
Ag	0.1354	0.6012	0.1152	0.7097	0.0267	
Ag	0.1068	0.1414	0.6169	0.6952	0.0344	
Ag	0.2424	0.7204	0.7366	0.2667	0.0300	IVb
Ag	0.7679	0.7244	0.2315	0.2632	0.0300	
Ag	0.7439	0.2156	0.7386	0.1880	0.0300	
Ag	0.5201	0.0109	0.4969	0.0772	0.0300	VIb
Ag	0.0327	0.4814	0.4825	0.0713	0.0300	
Ag	0.7494	0.7781	0.7807	0.1424	0.0300	IVa
Ag	0.4526	0.5381	0.4994	0.0612	0.0300	VIa
Ag	0.4366	0.8795	0.3165	0.0531	0.0300	VIIb
Ag	0.8878	0.3624	0.3522	0.1043	0.0300	
Ag	0.3955	0.3517	0.9031	0.1418	0.0300	
Ag	0.9051	0.9051	0.3676	0.0310	0.0300	VIIb
Ag	0.8219	0.3666	0.8453	0.0828	0.0300	

R-Wert: 0.285

$\Sigma\text{Ag} = 4.7$ Atome

Auf den 15 Ag-Lagen waren 4.7 von 8 Ag-Atomen statistisch verteilt. Davon trugen 6 Ag-Lagen weniger als 10 % zur Besetzung bei; daher wurden weitere mögliche, aber stärker besetzte Ag-Lagen aus Fourier- und Differenzfouriersynthese gesucht. Zu den alten wurden 12 neue Tripel dazugenommen, die geometrisch jeweils zwischen zwei der bereits vorhandenen Ag-Atome lagen. Die resultierenden Ag-S-Abstände lagen nach der Verfeinerung mindestens bei 2.07 Å.

Bei der Verfeinerung dieser Parameter in least-squares-Zyklen traten die Korrelationen, die sich bereits vorher bemerkbar gemacht hatten, besonders stark auf.

Wegen der vorhandenen rhomboedrischen Pseudosymmetrie ergaben sich Symmetrieverknüpfungen zwischen an sich unabhängigen Atomen. Gab man mehr als einen Parameter pro Atom oder den gleichen Parameter für alle Atome (z.B. x/a oder U isotrop) frei, so traten hohe Korrelationskoeffizienten zwischen den zu verfeinern den Parametern auf. Ihre numerischen Werte lagen meist nahe bei 1 oder waren gleich 1. In solchen Fällen erhielt man keine konvergierende Verfeinerung mehr, vielmehr oszillierten die Ergebnisse von einem Zyklus zum nächsten oder die Parameter nahmen völlig sinnlose Werte an. Deswegen konnte höchstens jeweils ein Parameter pro Atom zur Verfeinerung freigegeben werden. Die daraus sich ergebenden Rechenzeiten sind hier im triklinen Fall enorm: so erfordert z.B. eine Verfeinerung mit 3 Zyklen und 37 freien Parametern von ca. 220 möglichen über 8 Minuten Rechenkernzeit am TR440 Doppelprozessor in München.

Es erschien zu diesem Zeitpunkt unverantwortlich, der Frage weiterer Silberpunktlagen nachzugehen, zumal klar war, daß diese nur noch sehr geringe Besetzungszahlen haben würden. Aus demselben Grunde wurden auch nur isotrope Temperaturfaktoren verwendet, da gerade die Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren eine Unzahl von hohen Korrelationen hervorrief. Um die Verteilung des Silbers über die Zelle nicht zu groß und unübersichtlich werden zu lassen, wurden schließlich alle unter 10 % besetzten Lagen unterdrückt.

Tabelle 4 Kristallographische Daten von triklinem Ag_8GeS_6

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Achsen und Winkel	$a = 7.512(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 60.03(2)^\circ$ $b = 7.516(2) \text{ \AA}$ $\beta = 60.04(2)^\circ$ $c = 7.514(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 60.04(2)^\circ$
Volumen der EZ	$V = 300.2 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten / EZ	$Z = 1$
Dichte (röntg.)	$\rho = 6.24 \text{ g/cm}^3$
Besetzte Punktlagen:	Alle Atome in 1a (x,y,z)

Atom	x	y	z	k	U_{iso}
S1	0.6514(27)	0.6044(41)	0.6168(55)	1.0000	0.0500(57)
S2	0.8723(45)	0.8748(40)	0.8834(25)	1.0000	0.0419(53)
S3	0.2508(54)	0.2446(56)	0.2481(55)	1.0000	0.0109(28)
S4	0.2566(54)	0.2894(24)	0.7307(50)	1.0000	0.0484(57)
S5	0.2610(44)	0.7417(41)	0.2611(44)	1.0000	0.0366(51)
S6	0.7287(44)	0.2587(45)	0.2858(42)	1.0000	0.0394(54)
Ge	0.1241(20)	0.1337(19)	0.1199(14)	1.0000	0.0234(19)
Ag1	0.6401(14)	0.1249(15)	0.1341(18)	0.7000(240)	0.0334(22)
Ag2	0.1354(16)	0.6012(14)	0.1152(19)	0.5786(185)	0.0267(45)
Ag3	0.1068(12)	0.1414(14)	0.6169(15)	0.7078(196)	0.0344(53)
Ag4	0.2424(41)	0.7204(41)	0.7366(62)	0.2132(209)	0.0449(64)
Ag5	0.7679(57)	0.7244(44)	0.2315(45)	0.2063(231)	0.0448(80)
Ag6	0.7439(62)	0.2156(61)	0.7386(40)	0.1055(185)	0.0338(80)
Ag7	0.2964(90)	0.9610(181)	0.6243(186)	0.0959(200)	0.0225(104)
Ag8	0.0394(130)	0.6327(260)	0.2046(151)	0.1690(197)	0.0414(134)
Ag9	0.6825(70)	0.0379(114)	0.6690(90)	0.1237(188)	0.0379(146)
Ag10	0.6300(91)	0.9905(75)	0.6248(102)	0.0968(172)	0.0285(114)
Ag11	0.6640(77)	0.6864(71)	0.0340(79)	0.1785(155)	0.0191(55)
Ag12	0.6283(62)	0.6341(58)	0.9557(48)	0.1603(206)	0.0349(144)
Ag13	0.0127(49)	0.6630(82)	0.6381(107)	0.1463(176)	0.0209(128)
Ag14	0.1179(96)	0.6052(83)	0.7335(151)	0.0807(165)	0.0180(161)

Fortsetzung Tabelle 4

	x	y	z	k	U _{iso}
Ag15	0.6321(104)	0.9609(63)	0.2861(105)	0.1418(201)	0.0334(150)
Ag16	0.6616(80)	0.2673(72)	0.6407(92)	0.1781(244)	0.0469(375)
Ag17	0.2880(77)	0.6471(86)	0.6193(132)	0.1357(220)	0.0416(166)
Ag18	0.6932(88)	0.9034(85)	0.6795(79)	0.1262(211)	0.0427(137)
Ag19	0.6751(99)	0.7003(117)	0.9045(130)	0.1235(284)	0.0611(182)
Ag20	0.3303(69)	0.9530(73)	0.8827(67)	0.1079(208)	0.0458(133)

Nach der least-squares Verfeinerung der Ortsparameter und Lagebesetzungszahlen erreichte man einen R-Wert von 0.256. Es sind 6 Schwefel-, 1 Germanium- und 20 statistische Silber-Lagen besetzt. Die Summe des lokalisierten Silbers betrug 4.4 Atome. Die kristallographischen Daten gibt Tabelle 4, die wichtigsten Atomabstände Tabelle 5 und 6. Eine Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Strukturaktoren befindet sich in Kapitel F 1., Tabelle 45.

Tabelle 5 Ag_8GeS_6 : S-S-Abstände in [Å]

Atom	S1	S2	S3	S4	S5	S6
S1		4.483(12) 4.505(8) 4.653(18) 4.783(18)	4.258(13) 4.464(12) 4.520(14)	4.194(20) 4.256(20) 4.759(12)	4.343(19) 4.350(19) 4.571(9)	4.096(14) 4.461(14) 4.552(12)
S2	4.483(12) 4.505(8) 4.653(18) 4.783(18)		4.348(13) 4.404(14) 4.436(12)	4.249(12) 4.444(18) 4.633(19)	4.345(18) 4.417(9) 4.484(18)	4.294(12) 4.415(13) 4.581(13)
S3	4.258(13) 4.464(12) 4.520(14)	4.348(13) 4.404(14) 4.436(12)		3.710(12) 3.829(14)	3.695(15) 3.825(15)	3.739(21) 3.795(21)
S4	4.194(20) 4.256(20) 4.759(12)	4.249(12) 4.444(18) 4.633(19)	3.710(12) 3.829(14)		3.467(10) 4.054(10)	3.452(13) 4.075(13)
S5	4.343(19) 4.350(19) 4.571(9)	4.345(18) 4.417(9) 4.484(18)	3.695(15) 3.825(15)	3.467(10) 4.054(10)		3.577(15) 3.948(15)
S6	4.096(14) 4.461(14) 4.552(12)	4.294(12) 4.415(13) 4.581(13)	3.739(21) 3.795(21)	3.452(13) 4.075(13)	3.577(15) 3.948(15)	

Tabelle 6 Ag_8GeS_6 : Kürzeste Ag-S-Abstände in [Å]

Atom	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Ag1	3.753(9)	2.666(11)	2.395(19)	4.359(9)	4.362(12)	2.308(17)
Ag2	3.707(12)	2.640(16)	2.191(12)	4.083(13)	2.528(18)	4.272(19)
Ag3	3.453(15)	2.669(16)	2.269(8)	2.529(18)	4.350(14)	4.171(19)
Ag4	2.521(19)	2.299(17)	3.721(10)	3.209(15)	3.430(13)	4.856(11)
Ag5	2.369(8)	2.149(9)	3.622(15)	4.983(11)	3.641(21)	3.462(15)
Ag6	2.407(12)	2.115(12)	3.760(14)	3.445(21)	4.125(21)	3.308(13)
Ag7	2.676(15)	2.994(19)	2.621(10)	2.796(15)	3.986(15)	3.917(18)
Ag8	3.013(13)	2.659(14)	2.465(12)	4.122(14)	2.457(20)	4.140(19)
Ag9	3.599(16)	2.169(17)	4.344(18)	2.716(18)	4.134(13)	2.443(9)
Ag10	2.855(15)	2.848(18)	4.122(18)	2.610(15)	4.092(15)	2.362(10)
Ag11	3.536(14)	2.140(18)	4.310(12)	4.160(14)	2.558(17)	2.726(11)
Ag12	2.579(13)	2.875(19)	4.133(18)	4.005(16)	2.614(13)	2.726(11)
Ag13	3.047(21)	2.521(12)	4.475(12)	2.431(13)	2.450(10)	3.983(12)
Ag14	3.647(20)	2.291(12)	4.739(12)	2.068(12)	2.909(8)	4.152(13)
Ag15	2.587(10)	2.858(9)	2.635(18)	4.133(11)	3.992(20)	2.674(17)
Ag16	2.413(15)	2.716(13)	3.877(17)	2.701(21)	4.195(16)	2.482(11)
Ag17	2.576(21)	2.913(14)	3.878(11)	2.484(14)	2.506(13)	3.890(12)
Ag18	2.570(16)	2.445(18)	4.681(17)	3.174(15)	3.827(15)	2.891(10)
Ag19	2.494(15)	2.403(19)	4.797(17)	3.833(14)	3.058(13)	3.333(10)
Ag20	2.283(11)	3.766(21)	3.971(14)	2.086(12)	2.390(9)	4.185(12)

B 1.3. Verbesserung durch Vergleich mit Ag_8GeTe_6

Nachdem die Struktur des Ag_8GeTe_6 gelöst war, wurde ein Vergleich des triklinen Ag_8GeS_6 mit dem rhomboedrischen Ag_8GeTe_6 durchgeführt. Der Ursprung der triklinen Zelle wurde um $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ verschoben, um den Vergleich zu erleichtern. Dabei wurden einige im Ag_8GeTe_6 stark besetzte Ag-Lagen in die triklone Zelle übernommen und verfeinert. Wegen der auftretenden Korrelationen und der stark ansteigenden Rechenzeit, wurden die Temperaturfaktoren zunächst nur isotrop verfeinert. Deswegen war es nötig, die Verteilung des Silbers auch mit sehr eng beieinanderliegenden Punktlagen zu beschreiben, um der anisotropen Temperaturbewegung der Ag-Atome möglichst nahe zu kommen. Mit einem Mittelwert der Koordinaten der einzelnen Ag-Atome konnte nicht dieselbe Wirkung erzielt werden.

36 mit 7.6 Atomen besetzte Ag-Punktlagen ergaben einen R-Wert von 0.213. Aus einer Differenzfouriersynthese mit diesem Atomgitter konnten neue Ag-Lagen entnommen werden. Ihre Ortsparameter und Besetzungszahlen wurden in least-squares-Zyklen verfeinert und mit einer anschließenden neuerlichen Differenzfourier-Map konnten wiederum Ag-Punktlagen gewonnen werden, die aber bedeutend weniger Ag-Besetzung aufwiesen als die vorhergehenden. Da inzwischen fast das gesamte in der Zelle enthaltene Silber durch Punktlagen beschrieben wurde, ließen sich nun die Temperaturfaktoren der etwa über 12 % statistisch besetzten Silber-Lagen anisotrop verfeinern. Ebenso war auch eine anisotrope Beschreibung der Schwefel- und Germanium-Atome möglich. Die abschließende Differenzfouriersynthese wies nur noch kleinere Maxima auf, die alle sehr nahe an S-Atomen lagen und somit keine Ag-Atome sein konnten. Sie entstehen wahrscheinlich durch Abbrucheffekte und die sehr hohe Pseudosymmetrie.

In Tabelle 7 sind die besetzten Punktlagen und Temperaturfaktoren, in Tabelle 8 die Ag-S-Abstände und in Tabelle 9 die kürzesten Ag-Ag-Abstände der stärker besetzten Ag-Punktlagen zu finden. In Kapitel F 2., Tabelle 46 sind die beobachteten und berechneten Struktur-faktoren einander gegenübergestellt.

Tabelle 7 Punktlagen für triklines Ag_8GeS_6 nach Vergleich mit Ag_8GeTe_6

Atom	x	y	z	k
S1	0.0318(41)	0.9691(38)	0.9977(32)	1.0000
S2	0.2537(21)	0.2548(16)	0.2572(23)	1.0000
S3	0.6259(14)	0.6224(17)	0.6151(15)	1.0000
S4	0.6316(25)	0.6557(23)	0.1086(22)	1.0000
S5	0.6348(24)	0.1056(24)	0.6492(26)	1.0000
S6	0.1153(20)	0.6354(23)	0.6540(24)	1.0000
Ge	0.4999(9)	0.5094(9)	0.4975(9)	1.0000
Ag1	0.4859(17)	0.5035(15)	0.9887(16)	0.468(15)
Ag2	0.4165(58)	0.5191(52)	0.0566(51)	0.272(19)
Ag3	0.5048(61)	0.4519(74)	0.0086(63)	0.209(17)
Ag4	0.5065(15)	0.9803(14)	0.4895(18)	0.512(14)
Ag5	0.4550(40)	0.0435(39)	0.4856(37)	0.198(14)
Ag6	0.0147(17)	0.4908(15)	0.5120(18)	0.588(15)
Ag7	0.0202(32)	0.4498(54)	0.4862(38)	0.249(14)
Ag8	0.1265(48)	0.6066(46)	0.0987(44)	0.105(9)
Ag9	0.6229(32)	0.0690(34)	0.1015(28)	0.220(13)
Ag10	0.4672(64)	0.9753(66)	0.0937(67)	0.106(13)
Ag11	0.6768(54)	0.0366(48)	0.0046(50)	0.203(15)
Ag12	0.1372(48)	0.0688(47)	0.6147(46)	0.140(12)
Ag13	0.1196(99)	0.9471(95)	0.4779(94)	0.031(9)
Ag14	0.0228(61)	0.6820(55)	0.0344(57)	0.329(22)
Ag15	0.5835(67)	0.0286(60)	0.0415(58)	0.120(13)
Ag16	0.0422(93)	0.0460(87)	0.6304(78)	0.132(13)
Ag17	0.3757(74)	0.0271(73)	0.5999(70)	0.185(16)
Ag18	0.6772(68)	0.3110(72)	0.0243(71)	0.154(17)
Ag19	0.0492(95)	0.643(10)	0.317(24)	0.049(9)
Ag20	0.0621(64)	0.499(10)	0.4109(88)	0.103(12)
Ag21	0.6556(43)	0.0179(44)	0.3269(47)	0.236(16)
Ag22	0.3044(68)	0.6672(67)	0.0323(64)	0.194(15)
Ag23	0.0045(49)	0.3365(47)	0.6714(44)	0.258(16)

Fortsetzung Tabelle 7

Atom	x	y	z	k
Ag24	0.3878(46)	0.0427(45)	0.0242(41)	0.369(18)
Ag25	0.0497(48)	0.3812(42)	0.0349(46)	0.317(18)
Ag26	0.9645(72)	0.4550(90)	0.0907(64)	0.118(14)
Ag27	0.0200(27)	0.0195(51)	0.3421(50)	0.336(16)
Ag28	0.0473(37)	0.0465(36)	0.4232(35)	0.231(12)
Ag29	0.721(22)	0.324(21)	0.320(21)	0.165(18)
Ag30	0.990(13)	0.995(13)	0.251(12)	0.163(20)
Ag31	0.0410(98)	0.2999(99)	0.0322(94)	0.063(11)
Ag32	0.2720(86)	0.0521(92)	0.0348(81)	0.180(17)
Ag33	0.7187(86)	0.3206(93)	0.698(11)	0.060(13)
Ag34	0.7621(67)	0.6906(66)	0.2839(64)	0.071(13)
Ag35	0.9904(71)	0.664(14)	0.026(13)	0.030(8)
Ag36	0.842(16)	0.311(12)	0.070(15)	0.059(13)
Ag37	0.913(10)	0.9861(78)	0.4872(79)	0.037(9)
Ag38	0.8163(97)	0.370(11)	0.408(11)	0.049(11)
Ag39	0.3124(99)	0.2923(99)	0.804(13)	0.174(22)
Ag40	0.568(13)	0.038(13)	0.397(13)	0.022(7)
Ag41	0.952(11)	0.908(10)	0.797(22)	0.041(8)
Ag42	0.774(12)	0.046(12)	0.894(11)	0.080(15)
Ag43	0.129(22)	0.015(23)	0.228(17)	0.038(11)
Ag44	0.069(14)	0.302(12)	0.821(12)	0.069(14)
Ag45	0.040(12)	0.555(12)	0.025(11)	0.051(9)
Ag46	0.797(13)	0.276(13)	0.045(18)	0.037(10)
Ag47	0.503(16)	0.411(16)	0.928(12)	0.035(12)
Ag48	0.371(22)	0.864(22)	0.884(22)	0.026(12)

R-Wert: R = 0.164

Summe des lokalisierten Silbers = 7.87 Atome

Tabelle 7 Koeffizienten der anisotropen bzw. isotropen
Temperaturfaktoren

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.016(8)	0.105(14)	0.050(10)	-0.003(10)	-0.001(7)	+0.001(8)
S2	0.027(6)	0.031(7)	0.041(8)	-0.008(6)	-0.013(6)	-0.009(5)
S3	0.012(4)	0.012(4)	0.012(4)	-0.002(3)	-0.008(3)	-0.003(3)
S4	0.053(9)	0.038(8)	0.061(10)	-0.025(7)	-0.024(8)	-0.018(7)
S5	0.040(7)	0.033(7)	0.047(8)	-0.024(6)	-0.012(6)	-0.012(6)
S6	0.051(8)	0.040(7)	0.028(6)	-0.016(5)	-0.011(5)	-0.024(6)
Ge	0.018(2)	0.010(2)	0.015(2)	-0.005(1)	-0.006(1)	-0.005(1)
Ag1	0.030(4)	0.026(4)	0.043(5)	-0.011(3)	-0.018(3)	-0.008(3)
Ag2	0.091(19)	0.073(18)	0.071(17)	-0.004(15)	-0.008(17)	-0.038(16)
Ag3	0.034(13)	0.028(13)	0.066(20)	-0.021(14)	-0.012(13)	+0.010(12)
Ag4	0.024(3)	0.035(4)	0.033(4)	-0.011(3)	-0.010(3)	-0.004(3)
Ag5	0.028(10)	0.052(13)	0.034(11)	-0.025(10)	-0.010(9)	-0.011(9)
Ag6	0.058(6)	0.027(5)	0.035(4)	-0.002(3)	-0.022(4)	-0.008(4)
Ag7	0.023(8)	0.040(10)	0.026(8)	-0.016(7)	-0.004(6)	-0.007(7)
Ag8	0.013(6)					
Ag9	0.034(10)	0.051(12)	0.015(8)	-0.005(8)	+0.001(7)	-0.018(9)
Ag10	0.040(10)					
Ag11	0.062(15)	0.044(13)	0.053(15)	-0.026(12)	-0.019(12)	-0.002(11)
Ag12	0.040(13)	0.035(13)	0.025(11)	-0.007(10)	-0.016(10)	-0.005(11)
Ag13	0.012(8)					
Ag14	0.073(18)	0.149(23)	0.088(18)	-0.026(17)	-0.026(14)	-0.023(16)
Ag15	0.034(7)					
Ag16	0.027(15)	0.027(15)	0.067(22)	-0.023(16)	+0.008(16)	-0.007(12)
Ag17	0.114(22)	0.053(17)	0.106(22)	-0.026(16)	-0.068(18)	-0.030(16)
Ag18	0.056(18)	0.079(22)	0.087(23)	-0.036(19)	-0.019(17)	-0.019(16)
Ag19	0.012(7)					
Ag20	0.033(10)					
Ag21	0.085(17)	0.058(13)	0.060(14)	-0.029(11)	-0.025(12)	-0.023(12)
Ag22	0.049(16)	0.064(18)	0.063(18)	-0.018(15)	-0.025(14)	-0.017(14)
Ag23	0.051(13)	0.083(17)	0.106(20)	-0.045(15)	-0.026(13)	-0.023(12)

Fortsetzung Tabelle 7

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag24	0.078(17)	0.072(14)	0.060(14)	-0.013(12)	-0.010(12)	-0.019(14)
Ag25	0.068(15)	0.075(18)	0.046(16)	-0.011(12)	-0.022(11)	+0.015(13)
Ag26	0.047(11)					
Ag27	0.056(13)	0.047(11)	0.139(22)	-0.024(14)	-0.054(14)	-0.009(10)
Ag28	0.033(8)	0.034(9)	0.028(9)	+0.001(7)	+0.006(7)	-0.025(7)
Ag29	0.131(29)	0.103(27)	0.054(23)	-0.030(21)	+0.011(22)	-0.043(24)
Ag30	0.073(21)	0.104(26)	0.175(32)	+0.045(25)	-0.057(22)	-0.047(19)
Ag31	0.025(9)					
Ag32	0.067(19)	0.087(21)	0.110(23)	-0.046(19)	-0.008(18)	-0.049(17)
Ag33	0.043(14)					
Ag34	0.041(12)					
Ag35	0.010(7)					
Ag36	0.045(17)					
Ag37	0.013(10)					
Ag38	0.026(14)					
Ag39	0.051(17)	0.232(29)	0.226(29)	-0.052(25)	-0.045(19)	-0.031(19)
Ag40	0.016(11)					
Ag41	0.017(12)					
Ag42	0.064(18)					
Ag43	0.029(21)					
Ag44	0.060(20)					
Ag45	0.011(8)					
Ag46	0.023(16)					
Ag47	0.036(15)					
Ag48	0.042(9)					

Tabelle 8 Ag₈GeS₆ triklin: Kürzeste Ag-S-Abstände in [Å]

Atom	S1	S2	S3	S4	S5	S6	KZ
Ge			2.19(2)	2.39(1)	2.48(2)	2.37(3)	4
Ag1	3.46(4)	2.56(3)	2.29(1)	2.57(3)			3
Ag2	3.16(6)	2.30(6)	2.74(3)	2.55(8)			1+2+1
Ag3	3.73(8)	2.40(8)	2.43(4)	2.67(9)			2+1
Ag4	3.70(3)	2.59(3)	2.20(2)		2.54(4)		1+2
Ag5	3.55(4)	2.29(5)	2.59(3)		2.53(6)		3
Ag6	3.74(3)	2.61(2)	2.39(3)			2.38(3)	2+1
Ag7	3.74(4)	2.26(4)	2.44(5)			2.77(6)	2+1
Ag8	2.25(5)	2.19(4)	3.70(5)	3.51(8)		3.28(5)	2
Ag9	2.55(7)	2.35(4)	3.64(2)	3.05(4)	3.23(3)		2
Ag10	3.71(11)	2.39(6)	3.86(6)	2.05(6)	2.73(4)		1+1+1
Ag11	2.43(9)	2.88(5)	3.83(4)	2.72(6)	2.61(5)		4
Ag12	2.37(4)	2.25(3)	3.53(5)		3.53(8)	3.20(6)	2
Ag14	2.07(7)	2.84(5)	3.81(4)	2.80(9)		2.75(5)	1+3
Ag15	3.03(11)	2.49(6)	3.90(4)	2.45(6)	2.56(5)		3+1
Ag16	2.49(7)	2.55(7)	3.86(8)		2.80(13)	2.78(8)	2+2
Ag17	2.81(7)	2.61(7)	2.64(6)		2.52(11)		4
Ag18	2.62(8)	2.90(10)	2.86(5)	2.79(7)			4
Ag20	3.33(7)	2.14(8)	2.70(10)			2.75(9)	1+2
Ag21	2.67(6)	2.80(7)	2.71(4)	3.92(5)	2.73(5)		4
Ag22	2.17(8)	2.81(6)	2.91(5)	2.74(10)		3.90(8)	1+3
Ag23	2.62(4)	2.92(3)	2.66(6)			2.69(6)	3+1
Ag24	3.10(8)	2.46(3)		2.49(4)	2.43(3)	3.99(4)	3+1
Ag25	3.32(6)	2.36(6)		2.71(6)		2.48(3)	2+1
Ag26	3.80(9)	2.47(10)	3.91(5)	2.16(10)	3.97(6)	2.69(4)	1+2
Ag27	2.75(5)	2.73(6)		3.98(5)	2.66(5)	2.68(4)	4
Ag28	3.59(5)	2.22(5)			2.61(5)	2.60(3)	1+2
Ag29	3.61(17)	3.58(32)	3.50(21)	2.15(17)	2.15(14)		2
Ag32	2.35(14)	2.69(9)		2.88(9)	2.83(8)	3.80(7)	1+3
Ag39	3.31(15)		3.56(14)		2.15(12)	2.25(9)	2

Tabelle 9 Ag₈GeS₆ triklin: Wichtigste Ag-Ag-Abstände in [Å]
($k \geq 0.20$)

Atom	Ag1 k=0.47	Ag2 k=0.27	Ag3 k=0.21	Ag4 k=0.51	Ag5 k=0.20	Ag6 k=0.59	Ag7 k=0.25
Ag2	0.53(5)						
Ag3	0.32(6)	0.66(8)					
Ag4	3.67(2)	3.71(4)	3.58(5)				
Ag5	3.60(3)	3.41(5)	3.35(5)	0.44(4)			
Ag6	3.75(2)	3.23(5)	3.75(6)	3.76(2)	3.34(4)		
Ag7	3.63(4)	3.13(6)	3.62(7)	3.59(5)	3.17(6)	0.42(5)	
Ag9	2.68(3)	2.85(5)	2.37(7)	2.41(2)	2.45(3)		
Ag11	3.02(4)	3.27(6)	2.73(7)	3.07(3)	3.15(4)		
Ag14	2.94(8)	2.63(11)	3.08(12)			3.11(4)	2.94(5)
Ag17	3.52(4)	3.64(6)	3.82(7)	0.95(7)	0.75(6)	3.16(7)	3.01(9)
Ag18	1.45(8)	1.78(10)	1.21(12)	3.17(5)	3.07(6)	3.40(6)	3.48(6)
Ag21	3.27(4)	3.28(6)	2.98(7)	1.19(5)	1.37(6)	3.53(5)	3.69(6)
Ag22	1.33(7)	1.00(8)	1.58(9)	3.50(4)	3.03(6)	3.12(5)	3.08(6)
Ag23	3.36(5)	3.86(7)	3.27(9)	3.42(5)		1.18(3)	1.19(4)
Ag24	3.75(5)	3.72(7)	3.53(9)	3.78(4)	3.75(5)		
Ag25	3.64(7)	3.49(10)	3.61(12)			3.71(4)	3.56(6)
Ag27				3.57(6)	3.75(8)	3.53(5)	3.86(6)
Ag28				3.49(6)	3.31(8)	3.59(4)	3.19(6)
Ag29	3.13(26)	3.09(29)	3.00(27)	3.11(26)	3.01(28)		3.69(30)
Ag30		3.78(12)		3.18(17)	3.39(18)	3.24(11)	3.50(12)
Ag32	3.74(8)	3.53(9)		3.77(6)	3.66(6)		
Ag39	3.49(14)	3.63(15)	3.42(16)	3.45(10)	3.21(10)	3.22(14)	3.43(15)

Fortsetzung Tabelle 9

Atom	Ag9 k=0.22	Ag11 k=0.20	Ag14 k=0.33	Ag21 k=0.24	Ag23 k=0.26	Ag24 k=0.37	Ag25 k=0.32
Ag11	0.73(4)						
Ag14	2.99(7)	2.64(8)					
Ag17	3.17(5)	3.86(5)	3.76(10)	2.08(8)	2.60(9)	3.29(7)	
Ag18	1.81(8)	2.14(9)		2.24(6)	2.56(7)	3.63(11)	3.14(12)
Ag21	1.66(5)	2.28(6)	3.37(6)			3.61(7)	
Ag22	3.79(6)		2.05(13)			3.15(9)	3.51(11)
Ag23	3.57(6)	3.34(8)				3.95(7)	3.11(7)
Ag24	2.23(7)	2.08(9)		3.61(7)	3.95(7)		2.54(6)
Ag25	3.90(7)		2.16(7)		3.11(7)	2.54(6)	
Ag27	3.99(7)			2.80(9)		2.62(6)	2.57(5)
Ag28	3.80(6)	3.82(4)	3.96(5)	3.48(8)	3.33(6)	2.81(4)	2.74(4)
Ag29	3.56(26)		3.53(26)	2.55(25)			2.40(24)
Ag30	3.19(19)	3.48(19)	3.34(15)	2.22(19)	3.77(9)	2.70(18)	2.66(13)
Ag32	2.99(14)				3.38(11)	0.80(14)	2.19(9)
Ag39	3.28(14)	3.07(16)	3.35(10)		2.77(17)	1.83(10)	1.94(11)

Atom	Ag27 k=0.34	Ag28 k=0.23	Ag29 k=0.16	Ag30 k=0.16	Ag32 k=0.18
Ag28	0.86(6)				
Ag29	2.27(24)	2.48(27)			
Ag30	0.93(16)	1.79(15)	2.39(22)		
Ag32	2.12(8)	2.53(6)	3.60(25)	2.02(18)	
Ag39	3.56(10)	3.85(9)	3.38(20)	3.45(16)	1.80(11)

B 2. Die Kristallstruktur von Ag_8GeTe_6

B 2.1. Überlegungen zur Symmetrie

Von den Verbindungen Ag_8MTe_6 mit $\text{M} = \text{Ge, Si, Sn}$ war nur Ag_8GeTe_6 präparativ leicht zugänglich. (Kapitel C 7.) 1968 gab Gorochov¹⁷⁾ dafür aus Pulveraufnahmen eine kubische Elementarzelle mit $a = 11.57 \text{ \AA}$ an. Er bestimmte auch das Phasendiagramm. Die Verbindung besitzt zwei Umwandlungspunkte bei -52° und -29°C und einen inkongruenten Schmelzpunkt bei 645°C . Einkristalluntersuchungen wurden daher immer an der bei Raumtemperatur stabilen Hochtemperaturphase vorgenommen. Ein Strukturvorschlag von Petzel²⁴⁾ führte zu folgenden vorläufigen kristallographischen Daten:

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m - T_d^2$
Achse	$a = 11.563(2) \text{ \AA}$
Volumen der EZ	$V = 1546.1 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/EZ	$Z = 4$
Dichte (exp.)	$\rho = 7.18 \text{ g/cm}^3$
Besetzte Punktlagen	
4Ge in 4a	
4Te in 4b	
4Te in 4d	
16Te in 16e mit $x = 0.125$	
15.84 Ag statistisch in 48h mit $x = 0.174$, $z = 0.495$	
9.98 Ag statistisch in 48h mit $x = 0.581$, $z = 0.712$	
5.80 Ag statistisch in 24g mit $x = 0.530$.	

Die Strukturuntersuchung beruht auf einem ausgewählten Teil der vermessenen Einkristallreflexe. Der erzielte R-Wert ($R = 0.287$) spricht dafür, daß noch kein die Struktur völlig richtig beschreibendes Modell vorliegt. Petzel²⁴⁾ hat bereits darauf hingewiesen, daß die wahre Symmetrie von Ag_8GeTe_6 niedriger als kubisch sein könnte, obwohl die Metrik zweifelsfrei kubisch ist. Guinierdiagramme lassen sich kubisch-flächenzen-

triert mit $a = 11.563 \text{ \AA}$ indizieren und zeigen keinerlei Linien-aufspaltungen. Die an anderen Ag_8MX_6 -Verbindungen gewonnenen Erfahrungen legten es nahe, auch beim Ag_8GeTe_6 dem Problem symmetrieäquivalenter Reflexe besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Wegen der Metrik der Elementarzelle wurde der erforderliche Symmetrieabbau nur in Richtung translationengleicher maximaler Untergruppen²⁵⁾ vorgenommen.

Aus apparatetechnischen Gründen wurde der ca. $0.5 \times 0.5 \times 0.6 \text{ mm}$ große Einkristall, der mehrere gut ausgebildete Flächen aufwies, mit der kubischen Flächendiagonale als Drehachse vermessen. Dabei erhielt man eine pseudotetragonale Zelle mit $a = 8.176 \text{ \AA}$ und $c = 11.563 \text{ \AA}$, die zwei Formeleinheiten enthält. Es wurden 1992 Reflexe am automatischen Diffraktometer vermessen (Siemens, AED) und nur Reflexe mit einem IUP-Wert (siehe F 2.4.) unter 0.7 zur neuen Strukturrechnung verwendet.

B 2.2. Die tetragonale Näherung

Zuerst wurde die Möglichkeit überprüft, daß die vermessene pseudotetragonale Zelle auch tetragonale Symmetrie besitzt. Eine statistische Analyse der normalisierten Strukturaktoren machte eine nicht zentrosymmetrische Raumgruppe wahrscheinlich. Aus den systematischen Auslöschungen $h k l$ mit $h + k + l \neq 2n$ und aus der Laue-Symmetrie $4/\text{mmm}$ sind folgende nichtzentrosymmetrische Raumgruppen möglich: $I422$, $I4\text{mm}$, $I\bar{4}2\text{m}$, $I\bar{4}\text{m}2$. Davon wurde wegen der Symmetriebeziehungen zu den anderen Verbindungen, worauf später in Kapitel D 2.2. eingegangen wird, $I\bar{4}\text{m}2$ verwendet.

In $I\bar{4}\text{m}2$ wichen symmetriegleiche Reflexe im Durchschnitt nur 3.98 % voneinander ab. Die Reflexe verteilten sich gleichmäßig über die Paritätsgruppen; nur in der $h k 0$ -Ebene wurden relativ wenig (37) Reflexe vermessen. 225 E-Werte (normalisierte Strukturaktoren) waren größer als 1.2; eine Lösung der Struktur über direkte Methoden wurde dadurch erschwert und wegen der hohen

Symmetrie auch nicht angestrebt. Eine Lösung über Patterson- und Fouriermethoden erschien am vernünftigsten. Die Maxima der dreidimensionalen Pattersonsynthese gibt Tabelle 10.

Tabelle 10 Pattersonmaxima von Ag_8GeTe_6 ($I\bar{4}m2$)

Nr.	relative Höhe	Vektoren			Betrag [$\text{\AA}$]
		u	v	w	
1	999	0.00	0.00	0.00	0
2	999	0.50	0.50	0.50	8.176
3	296	0.50	0.00	0.50	7.081
4	296	0.00	0.50	0.00	4.088
5	295	0.00	0.50	0.50	7.081
6	295	0.50	0.00	0.00	4.088
7	294	0.25	0.75	0.75	12.264
8	294	0.25	0.25	0.25	4.088
9	113	0.50	0.25	0.12	4.776
10	112	0.25	0.50	0.12	4.776
11	107	0.00	0.25	0.37	4.741
12	107	0.25	0.00	0.37	4.741
13	76	0.255	0.00	0.13	2.544
14	75	0.00	0.25	0.13	2.537
15	75	0.25	0.50	0.37	6.260
16	75	0.50	0.25	0.37	6.260
17	42	0.00	0.35	0.00	2.862
18	42	0.50	0.15	0.50	7.186
19	41	0.15	0.50	0.50	7.186
20	42	0.35	0.00	0.00	2.862
21	36	0.35	0.35	0.34	5.642
22	31	0.00	0.50	0.25	5.007
23	31	0.50	0.00	0.25	5.007
24	26	0.50	0.35	0.09	5.097

Zur Skalierung der Peakhöhen diene der Ursprungspeak, der der Summe der Elektronenzahlquadrate aller Atome in der Zelle proportional ist.

Mit $H_{(000)} = (16 \times 47^2 + 2 \times 32^2 + 12 \times 52^2) = 69840$ ergibt sich ein Skalierungsfaktor

$$K = \frac{H_{(000)}^{\text{beob.}}}{H_{(000)}^{\text{ber.}}} = \frac{1000}{69840} = 0.0143.$$

Atomarer Vektor	Elektronenzahl ²	normierte Höhe
Ag-Ag	47 x 47 = 2209	32
Ge-Ge	32 x 32 = 1024	15
Te-Te	52 x 52 = 2704	39
Ag-Te	47 x 52 = 2444	35
Ag-Ge	47 x 32 = 1504	22
Te-Ge	52 x 32 = 1664	24

Als Vektoren innerhalb einer Punktlage kommen in der Raumgruppe $I\bar{4}m2$ vor:

für 16j: $2x, 2y, 0;$ $x+y, y-x, 2z;$
 $2x, 0, 0;$ $x-y, y+x, 2z;$
 $0, 2y, 0;$ $x-y, y-x, 2z;$
 $2y, 2x, 0;$ $x+y, y+x, 2z;$
 $2y, 0, 0;$ $x+y, \bar{y}-x, 2z;$
 $0, 2x, 0;$ $x-y, \bar{y}+x, 2z;$
 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ $x-y, \bar{y}-x, 2z;$
 $x+y, \bar{y}+x, 2z;$

für 8i: $2x, 0, 0;$
 $0, 2x, 0;$
 $x, x, 2z;$
 $x, \bar{x}, 2z;$

für 8h $2x, 2x, 0;$
und 8g: $0, 2x, 0;$
 $2x, 0, 0;$

für 4f: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2z;$

für 4e: $0, 0, 2z.$

Auf Grund der Pattersonrechnung schieden die Punktlagen 4e, 4f, 8g und 8h aus, da auf den Geraden $(0, 0, 2z)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2z)$, $(2x, 2x, 0)$ des Pattersonraumes keine Maxima vorhanden waren. Da auch der Vektor $(0, 0, \frac{1}{2})$ nicht auftrat, konnten sowohl die Punktlagen 2a und 2b als auch 2c und 2d nicht gleichzeitig vorkommen. Aber es war die Kombination 2a-2c oder 2a-2d (bzw. 2b-2c, 2b-2d) möglich. Es stehen somit zur Verfügung:

die Punktlagen 2a oder 2b,
2c oder 2d,
8i und
16j.

In der Zelle sind 16 Ag-, 2 Ge- und 12 Te-Atome zu lokalisieren. 16 Ag können in 16j oder zweimal 8i, 12 Te in 8i und 2 zweizähligen und 2 Ge in einer zweizähligen Punktlage untergebracht werden. Wie bereits erwähnt, sind dabei nicht alle Kombinationen von zweizähligen Punktlagen möglich.

Da das Germanium am schwächsten streut, könnte es auf einer zweizähligen Lage mit dem Abstandsvektor $(0, 0, \frac{1}{2})$ sitzen, der in der Pattersonsynthese im Untergrund verschwindet. Aus den Maxima $(50, 0, 0)$, $(0, 50, 0)$, $(25, 25, 25)$, $(75, 25, 25)$ konnte man eine Punktlage 8i ableiten mit $x = 0.25$ und $z = 0.125$. Der Wert von y ist noch undefiniert. Da aber auch 2 zweizählige Punktlagen noch von Te besetzt sein müßten, konnte man vier gleich wahrscheinliche Kombinationen (a-d) ausrechnen. Durch die Pattersonvektoren lag jetzt auch der y -Parameter in 8i fest.

- a) $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{8}$ (8i) b) $\frac{1}{4}, 0, \frac{3}{8}$ (8i) c) $\frac{1}{4}, 0, \frac{7}{8}$ (8i) d) $\frac{1}{4}, 0, \frac{5}{8}$ (8i)
 $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ (2c) $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ (2c) $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ (2d) $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ (2d)
 $0, 0, \frac{1}{2}$ (2b) $0, 0, 0$ (2a) $0, 0, \frac{1}{2}$ (2b) $0, 0, 0$ (2a)

Die Modelle d und a bzw. c und b unterscheiden sich voneinander nur durch die Wahl des Nullpunkts; er ist um $0, 0, \frac{1}{2}$ verschoben. Mit den Parametern des Modells a und des Modells b wurde je eine least-squares-Verfeinerung gerechnet. Der R-Wert war für beide Modelle gleich. Eine anschließende Fouriersynthese zeigte neue Maxima bei $\frac{1}{4}, 0, \frac{5}{8}$ und $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Beide waren wegen ihrer Pattersonvektoren nicht mit dem bisherigen Modell vereinbar. Damit zeigte sich hier ein auch bei den übrigen untersuchten Verbindungen auftretendes Problem: Während sich die Anionen und vierwertigen Kationen leicht lokalisieren lassen, führt die Festlegung der Silberatome zu kristallographischen Widersprüchen. Diese sind wahrscheinlich durch eine Domänenstruktur der Silberteilgitter bedingt. Zu einer vollständigen Beschreibung müßte man dann eine relativ niedrig symmetrische Raumgruppe heranziehen. Näherungsweise sollte sich eine Domänenstruktur auch über ein statistisches Modell beschreiben lassen. Dieses erlaubt zumindest teilweise eine Deutung der Pattersonfunktion, bedeutet aber gleichzeitig kurze Silber-Silber-Abstände.

So wurden mehrere Silberlagen-Kombinationen zu Modell a durchgerechnet.

- 1) 4 Ag statistisch in 8i mit $x = 0.2626$, $z = 0.6195$
 4 Ag statistisch in 16j mit $x = 0.157$, $y = 0.2329$, $z = 0.3515$
 R-Wert: $R = 0.353$.
- 2) 4 Ag statistisch in 8i mit $x = 0.2673$, $z = 0.6165$
 2 Ag statistisch in 4f mit $z = 0.5214$
 4 Ag statistisch in 16j mit $x = 0.1785$, $y = 0.2590$, $z = 0.3420$
 1 Ag statistisch in 4e mit $z = 0.3138$
 1 Ag statistisch in 4f mit $z = 0.6964$
 R-Wert: $R = 0.399$

3) 2 Ge in 2a

Ag statistisch in 8i mit $x = 0.3453$, $z = 0.5048$

Ag statistisch in 16j mit $x = 0.6809$, $y = 0.6671$, $z = 0.1658$

Ag statistisch in 8i mit $x = 0.1291$, $z = 0.7058$

Ag statistisch in 16j mit $x = 0.2791$, $y = 0.8550$, $z = 0.5560$

Ag statistisch in 4f mit $z = 0.0000$

R-Wert: $R = 0.343$.

Alle diese Kombinationen erbrachten in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}m2$ kein befriedigendes Ergebnis. Das bedeutet, daß die angenommene tetragonale Gesamtsymmetrie falsch ist, obwohl sich das Tellur- und Germanium-Teilgitter gut in $I\bar{4}m2$ beschreiben lassen.

B 2.3. Die rhomboedrische Näherung

Man kann - von der kubisch flächenzentrierten Zelle ausgehend - die Symmetrie auch auf einem zweiten Wege erniedrigen. Statt des Abbaus der dreizähligen Achse zum Tetragonalen ($F\bar{4}3m \rightarrow F\bar{4}1m \equiv I\bar{4}m2$) kann man als ersten Schritt auch den Abbau der Vierzähligkeit vornehmen ($F\bar{4}3m \rightarrow F\bar{1}3m \equiv R3m \rightarrow R3$). Dann erhält man eine rhomboedrische Zelle, deren Winkel genau 60° sind und deren Raumdiagonale die kubische Raumdiagonale ist. Da es vier kubische Raumdiagonalen gibt, sind vier Orientierungen der kleinen rhomboedrischen Zelle und ihre vier negativen Aufstellungen, - wenn die neue Zelle nicht zentrosymmetrisch ist - in der großen kubischen Elementarzelle denkbar. Das ergibt acht Möglichkeiten die rhomboedrische Elementarzelle in das kubische Gitter zu legen.

Im allgemeinen Fall ergibt ein kubischer Reflex (das sind 6 symmetrieäquivalente Gitterpunkte) zwei rhomboedrische Reflexe (das sind je 3 symmetrieäquivalente Gitterpunkte). Zum leichteren Verständnis sind für die vier möglichen Orientierungen die Umrechnungsmatrizen angegeben (Tabelle 11) und zwei kubische

Reflexe werden als Beispiel umindiziert (Tabelle 12).

Tabelle 11 Umrechnungsmatrizen kubisch → rhomboedrisch

$$\begin{array}{cc}
 \text{I} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \text{II} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\
 \\
 \text{III} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \text{IV} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Tabelle 12 Umindizierung zweier kubischer Reflexe ins rhomboedrische System

Matrix kub. Reflex	I	II	III	IV
2 2 0	2 1 1	2 1 1	0 1 $\bar{1}$	0 $\bar{1}$ 1
2 0 2	1 2 1	1 0 $\bar{1}$	1 2 1	$\bar{1}$ 0 1
0 2 2	1 1 2	1 $\bar{1}$ 0	$\bar{1}$ 1 0	1 1 2
2 $\bar{2}$ 0	0 1 $\bar{1}$	0 1 $\bar{1}$	2 1 1	$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$
$\bar{2}$ 0 2	$\bar{1}$ 0 1	$\bar{1}$ $\bar{2}$ $\bar{1}$	$\bar{1}$ 0 1	1 2 1
0 2 $\bar{2}$	1 $\bar{1}$ 0	1 1 2	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2	1 $\bar{1}$ 0
3 1 1	2 2 1	2 2 $\bar{1}$	2 $\bar{2}$ 1	$\bar{2}$ 2 1
1 3 1	2 1 2	2 1 $\bar{2}$	2 $\bar{1}$ 2	$\bar{2}$ 1 2
1 1 3	1 2 2	1 2 $\bar{2}$	1 $\bar{2}$ 2	$\bar{1}$ 2 2
$\bar{3}$ 1 1	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	2 2 $\bar{1}$	$\bar{1}$ 1 1	1 $\bar{1}$ 1
3 $\bar{1}$ 1	1 2 0	1 2 0	1 $\bar{2}$ 0	$\bar{1}$ 2 0
3 1 $\bar{1}$	2 1 0	2 1 0	2 $\bar{1}$ 0	$\bar{2}$ 1 0

Sechs Reflexe sind im kubischen System symmetrieäquivalent (bzw. 12 mit Friedel-Paaren). Nach der Umindizierung erhält man 2 (bzw. 4) Dreiergruppen von symmetrieäquivalenten Reflexen. Da der Kristall in tetragonaler Aufstellung über zwei Quadranten gemessen wurde, erhielt man durchschnittlich zwei kubisch äquivalente Reflexe gemessen, sodaß nach der Umindizierung ins Rhomboedrische keine Information verloren ging.

Die bis 40° Theta gemessenen 1743 Reflexe wurden also rhomboedrisch indiziert; als Raumgruppe wurde die wenig symmetrische R3 gewählt, weil man der Statistik über die E x E-Verteilung eine eindeutige Nichtzentrosymmetrie entnahm. Nach Reduktion der Daten auf Grund der Symmetrie verblieben 1042 unabhängige Reflexe, wobei symmetrieäquivalente Reflexe um durchschnittlich 6.75 % voneinander abwichen.

Die dreidimensionale Pattersonsynthese war sehr gut aufgelöst. Bei einem Ursprungspeak der Höhe 1000 waren Maxima bis herunter zu einer Höhe von 20 durchaus scharf. Neben 32 höheren Maxima (Höhe 70-300) waren 24 niedrigere (Höhe 25-34) vorhanden, also mehr als in der vergleichbaren Pattersonsynthese des triklinen Ag_8GeS_6 , was wahrscheinlich auf das höhere Streuvermögen von Tellur zurückzuführen ist. Die Vektoren der Pattersonfunktion wurden jedoch nicht zur Ableitung der Atomparameter verwendet, sondern nur zur Kontrolle der bereits von anderen Raumgruppensymmetrien ($P1$, $I\bar{4}m2$) bekannten Atomkoordinaten herangezogen.

B 2.4. Verfeinerung des rhomboedrischen Modells

Als Startwert für die Verfeinerung wurden die Parameter für Anionen und Germanium vom triklinen Modell (Ag_8GeS_6) übernommen. Die triklinische Zelle besitzt fast rhomboedrische Metrik und Symmetrie; ihre etwas kürzeren Elementartranslationen werden nur durch den Unterschied zwischen Schwefel und Tellur bestimmt. Bei der Verfeinerung der Parameter in least-squares-Zyklen mit dem Programmsystem von G. Sheldrick traten zwischen den einzelnen an sich unabhängigen Parametern wieder starke Korrelationen auf. Gibt man alle Atomlageparameter gleichzeitig frei, so werden alle Korrelationskoeffizienten = 1, d.h. die Werte sind nicht mehr unabhängig.

Durch schrittweise Freigabe der einzelnen Parameter erreichte man einen R-Wert von 0.274 (Tabelle 13). Die Atomparameter verschoben sich dabei nur unwesentlich.

Tabelle 13 Verfeinerte Atomparameter der Te- und Ge-Atome

Atom	x	y	z
Ge	0.1136	0.1136	0.1136
Te1	0.6268	0.6268	0.6268
Te2	0.8808	0.8808	0.8808
Te3	0.2432	0.2432	0.2432
Te4	0.2407	0.2444	0.7393

Gleichzeitig wurde auch das Gewichtsschema für die Reflexe verbessert (automatisch nach Sheldrick). Da es sehr schnell konvergierte, konnte man daraus schließen, daß die gewählte Raumgruppe der echt vorhandenen Symmetrie entsprach, daß die schwachen Reflexe denselben Gesetzmäßigkeiten folgten wie die starken und deswegen keine anomale Absorption oder Extinktion vorhanden ist.

Da fast 50 % des Streuvermögens festgelegt waren, wurde mit einer Differenzfouriersynthese an die Lokalisierung der Ag-Atome herangegangen. Sie zeigte auch viele neue Peaks, die wegen ihres Abstands zu den Te-Atomen und auch wegen der Pattersonvektoren Ag-Atomen hätten zugeordnet werden können. Gab man sie aber mit Lagebesetzungszahl 1 zu den vorhandenen Atomen dazu und verfeinerte ihre Parameter, verschlechterte sich der R-Wert bei jeder neuen Punktlage. Die Höhen der noch zu belegenden Pattersonvektoren entsprachen auch nicht den vollen Elektronenzahlenprodukten für Ag. Daraus muß man den Schluß ziehen: Auch hier kann man die Lage der Ag-Atome nur mit einer statistischen Verteilung beschreiben.

Sechs dreizählige Punktlagen für Ag-Atome wurden teils der Differenzfouriersynthese entnommen, teils aus Analogiebeziehungen zu Ag_8GeS_6 abgeleitet. Nach Verfeinerung der Lage- und Besetzungsparameter erhielt man die in Tabelle 14 angegebenen Parameter.

Tabelle 14 6 Ag-Punktlagen

Atom	x	y	z	k
Ag	0.1002	0.1031	0.6229	0.1277
Ag	0.6359	0.6264	0.1242	0.2476
Ag	0.6551	0.6538	0.9191	0.1524
Ag	0.6513	0.6545	0.2507	0.0618
Ag	0.9227	0.6670	0.2493	0.1864
Ag	0.9279	0.2447	0.6677	0.1953

R-Wert: $R = 0.251$

$\Sigma \text{ Ag} = 2.9 \text{ Atome}$

Obwohl das Silber bereits über 18 Positionen in der Zelle verteilt war, erfaßte man damit nur 36 % davon und es waren weitere Positionen nötig, um der Elektronendichteverteilung

in der Zelle gerecht zu werden. Die Zahl der Ag-Punktlagen wurde "langsam" erhöht, das heißt, zu den bereits vorhandenen wurde nur eine neue Punktlage gesucht. Sie brachte zunächst meist eine Verschlechterung des R-Werts. Dann wurden ihre Parameter verfeinert und wenn jetzt der R-Wert besser war als vorher ohne sie, wurde sie in der Verfeinerung belassen, sonst wieder entfernt und dann zur nächsten neuen Punktlage übergegangen. Auch hier konnte man - um Korrelationen zu umgehen - nur einen unabhängigen Parameter pro Punktlage freigeben, sodaß zum "Probieren" einer neuen Ag-Lage mindestens vier Jobs mit je drei Zyklen nötig waren.

Mit 22 Ag-Punktlagen ergab sich das durch Tabelle 15 beschriebene Atomgitter. Da auch jetzt erst 6 von 8 Silberatomen lokalisiert waren, wurde über neue Fourier- und Differenz-fouriersynthesen versucht weitere statistisch besetzte Plätze zu finden. Das ergab 10 neue dreizählige Punktlagen. Um ein grobes Bild über die Umgebung einer solchen Lage zu erhalten, wurde sie zunächst mit einem relativ hohen isotropen Temperaturfaktor eingesetzt und als erstes die Besetzungszahl freigegeben. Näherte sich diese dem Nullwert, so konnte man annehmen, daß auch eine spätere Verfeinerung der Ortskoordinaten mit einem kleineren Temperaturfaktor die Güte der Punktlage nicht zu verbessern vermochte.

Alle Ag-Atome waren so verteilt, daß ihre Abstände zu Tellur-Atomen innerhalb der üblichen Werte lagen, obwohl 34 dreizählige Ag-Punktlagen statistisch besetzt waren. Diese Fülle von 102 Ag-Positionen zur Beschreibung von 8 sich in der Elementarzelle befindlichen Ag-Atomen ist sehr verwirrend und auch vom rechentechnischen Aufwand schon kaum mehr zu bewältigen.

Bis jetzt wurde für alle Ag-Atome ein mittlerer isotroper Temperaturfaktor U von 0.02 benutzt. Der Versuch Temperaturfaktoren von stark besetzten Ag-Lagen anisotrop zu verfeinern mißlang. Man kann sich leicht vorstellen, daß Atome, deren Mittelpunkte statistisch sehr nah ($0.5 - 1.5 \text{ \AA}$) beisammen

Tabelle 15 22 Ag-Punktlagen für Ag_8GeTe_6

Atom	x	y	z	k
Ag1	0.1002	0.1031	0.6229	0.0903
Ag2	0.6359	0.6264	0.1242	0.1939
Ag3	0.9560	0.6502	0.6577	0.1488
Ag4	0.9664	0.2167	0.6433	0.1751
Ag5	0.9536	0.6462	0.2153	0.1365
Ag6	0.3173	0.8914	0.6534	0.1131
Ag7	0.3097	0.6802	0.8893	0.0864
Ag8	0.2279	0.6432	0.6291	0.1366
Ag9	0.8956	0.6531	0.6459	0.0908
Ag10	0.3240	0.6955	0.6913	0.0755
Ag11	0.4212	0.7519	0.8908	0.0306
Ag12	0.3801	0.4522	0.7439	0.0499
Ag13	0.3635	0.7359	0.4682	0.0538
Ag14	0.3892	0.4595	0.8528	0.0332
Ag15	0.9839	0.3340	0.5486	0.0474
Ag16	0.9705	0.5477	0.3270	0.0690
Ag17	0.9680	0.3344	0.6280	0.0540
Ag18	0.9695	0.6464	0.3404	0.0383
Ag19	0.9645	0.6501	0.5551	0.1054
Ag20	0.9797	0.5359	0.6451	0.0933
Ag21	0.3307	0.5436	0.6483	0.0697
Ag22	0.3375	0.6300	0.5395	0.1001

Die Summe des damit lokalisierten Silbers betrug 5.99 Atome. Zusammen mit den vorher beschriebenen Ge- und Te- Punktlagen ergab sich ein R-Wert von 0.2314.

liegen, eine starke Abhängigkeit der Temperaturfaktoren aufweisen.

Es wurden daher mehrere Atomlagen zu einer neuen Lage mit einer größeren Temperaturbewegung zusammengefaßt. So beschrieben je 4 Punktlagen Eckpunkte von vier kleinen Tetraedern mit einer Kantenlänge von 0.5 - 0.7 Å. Aus den Koordinaten der Tetraedereckpunkte wurde ein über den Ag-Besetzungsfaktor gewichteter Schwerpunkt berechnet und so 16 Punktlagen auf 4 reduziert. Je 3 Punktlagen bildeten zwei etwa gleichseitige Dreiecke mit Seitenlängen von 0.6 - 0.7 Å. Auch sie wurden in der Mitte des Dreiecks durch eine Punktlage ersetzt. Anschließend wurden die Schwerpunktskoordinaten erneut verfeinert (Tabelle 16).

Bei Freigabe der isotropen Temperaturfaktoren von Ag stiegen diese an und erreichten einen durchschnittlichen Wert von 0.04, während zwei Te-Atome ein $U = 0.03$, vier ein $U = 0.013$ aufwiesen (Tabelle 17).

Tabelle 17 Te-, Ge-, Ag-Punktlagen

Atom	x	y	z	k	U
Te1	0.6268	0.6268	0.6268	1.0000	0.0318
Te2	0.8808	0.8808	0.8808	1.0000	0.0131
Te3	0.2432	0.2432	0.2432	1.0000	0.0131
Te4	0.2407	0.2444	0.7393	1.0000	0.0129
Ge	0.1136	0.1136	0.1136	1.0000	0.0039
Ag1	0.9503	0.6188	0.2538	0.4145	0.0572
Ag2	0.9717	0.6216	0.6178	0.1466	0.0240
Ag3	0.2866	0.6068	0.9494	0.2728	0.0582
Ag4	0.2983	0.6098	0.5982	0.4562	0.0671
Ag5	0.0961	0.0855	0.6283	0.1224	0.0201
Ag6	0.6258	0.6311	0.1399	0.1217	0.0291

Die Summe des Ag beträgt 4.6 Atome; der R-Wert 0.178.

Tabelle 16 Zusammenziehen von 4 bzw. 3 Ag-Lagen

	Alte Atome			Tetraeder- schwerpunkt	verfeinerte Koordinaten		
	x	y	z		x	y	z
Ag5	0.9536	0.6462	0.2153	0.93 0.60 0.28	0.950 0.619 0.254		
Ag6	0.8914	0.6534	0.3173				
Ag16	0.9705	0.5477	0.3270				
Ag18	0.9695	0.6464	0.3404				
Ag3	0.9560	0.6502	0.6577	0.94 0.60 0.60	0.972 0.622 0.618		
Ag9	0.8956	0.6531	0.6459				
Ag19	0.9645	0.6501	0.5551				
Ag20	0.9797	0.5359	0.6451				
Ag4	0.2167	0.6433	0.9664	0.28 0.60 0.93	0.287 0.607 0.949		
Ag7	0.3097	0.6802	0.8893				
Ag15	0.3340	0.5486	0.9839				
Ag17	0.3344	0.6280	0.9680				
Ag8	0.2279	0.6432	0.6291	0.28 0.60 0.60	0.298 0.610 0.598		
Ag10	0.3240	0.6955	0.6913				
Ag21	0.3307	0.5436	0.6483				
Ag22	0.3375	0.6300	0.5395				
				Dreiecks- schwerpunkt			
Ag26	0.0940	0.0031	0.6250				
Ag27	0.2008	0.0210	0.5588				
Ag28	0.1499	0.1109	0.6386				
Ag29	0.6330	0.6670	0.1217	0.64 0.65 0.14	0.626 0.631 0.140		
Ag30	0.6383	0.6441	0.1277				
Ag32	0.6651	0.6605	0.1677				

Ein Vergleich mit dem triklinen Ag_8GeS_6 machte neue Ag-Lagen wahrscheinlich. Doch nur ein Teil der im Triklinen besetzten Lagen ist auch in der rhomboedrischen Verbindung verwirklicht. Die Te-Temperaturfaktoren wurden anisotrop verfeinert. Zwischen den Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren einer Punktlage und zwischen ihnen und dem Skalierungsfaktor traten dabei Korrelationen auf, die sich aber nicht umgehen ließen. Der R-Wert sank auf 0.161.

In diesem Stadium ließen sich auch die Temperaturfaktoren der über 10 % besetzten Ag-Lagen anisotrop, wenn auch sehr mühsam und unter großem Zeitaufwand verfeinern: Mit 14 Ag-Lagen erreichte man einen R-Wert von 0.137.

Es schienen nun alle Ag-Atome lokalisiert zu sein. Der R-Wert lag aber noch immer hoch. Eine Absorptionskorrektur aller Reflexe mit $\mu \cdot r = 5.9$ brachte keinen Erfolg ($R = 0.148$). Daraufhin wurden ca. 200 Reflexe, meist mit hohem Θ , deren Standardabweichung $\delta > 0.2$ F ist, aussortiert. Nach der Mittelung über symmetriegleiche blieben 857 unabhängige Reflexe.

Gleichzeitig wurde der bisherige Ursprung um $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ verschoben (Tabelle 18), um die inzwischen erkannte Ähnlichkeit des Anionengitters mit intermetallischen Phasen deutlich zu machen und die Beschreibung der komplizierten Struktur zu erleichtern.

Nach neuerlicher Verfeinerung von Ortskoordinaten, Ag-Besetzungen und Ag-Temperaturfaktoren ergab sich ein R-Wert von 0.116. Der anschließenden Differenzfouriersynthese konnte man aber drei eindeutige Maxima entnehmen, die nach least-squares-Verfeinerung den R-Wert auf 0.1023 senkten. Die niedrigste statistische Besetzung einer Punktlage ist 11 %.

Die sehr hohe kubische Pseudosymmetrie des Anionengitters mit Germanium legte die Vermutung nahe, daß auch die Ag-Lagen annähernd kubische Symmetrie aufweisen sollten. Da zur Beschreibung des Tellurgitters mit den zur Hälfte mit Ge besetzten Lücken nur die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ möglich war, wurden die statistisch besetzten Ag-Punktlagen soweit als möglich

Tabelle 18 Verschiebung des Ursprungs um $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$

Atom	alte Koordinaten			neue Koordinaten			
	x	y	z	x	y	z	k
Te1	0.6241	0.6241	0.6241	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
Te2	0.8808	0.8808	0.8808	0.2552	0.2552	0.2552	1.0000
Te3	0.2432	0.2432	0.2432	0.6191	0.6191	0.6191	1.0000
Te4	0.2407	0.2444	0.7393	0.6166	0.6203	0.1152	1.0000
Ge	0.1136	0.1136	0.1136	0.4895	0.4895	0.4895	1.0000
Ag1	0.9503	0.6188	0.2679	0.3262	0.9947	0.6438	0.3683
Ag2	0.6216	0.6178	0.9650	0.9975	0.9937	0.3409	0.3491
Ag	0.6829	0.6667	0.9133	0.0588	0.0043	0.2892	0.1072
Ag3	0.2866	0.6192	0.9494	0.6625	0.9951	0.3253	0.2356
Ag4	0.6098	0.5944	0.2983	0.9857	0.9703	0.6742	0.4020
Ag5	0.0961	0.0855	0.6283	0.4720	0.4616	0.0042	0.1767
Ag7	0.3953	0.3708	0.8411	0.7712	0.7467	0.2170	0.1893
Ag8	0.4353	0.8371	0.8245	0.8112	0.2130	0.2004	0.1642
Ag9	0.2698	0.8477	0.8502	0.6457	0.2236	0.2261	0.2081
Ag11	0.5191	0.2661	0.8341	0.8950	0.6420	0.2100	0.1093
Ag16	0.6826	0.4232	0.3975	0.0585	0.7991	0.7734	0.1438
Ag20	0.5089	0.5200	0.0409	0.8848	0.8959	0.4168	0.1150

Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te1	0.0376	0.0376	0.0376	-0.0165	-0.0165	-0.0165
Te2	0.0441	0.0441	0.0441	-0.0206	-0.0206	-0.0206
Te3	0.0168	0.0168	0.0168	-0.0078	-0.0078	-0.0078
Te4	0.0156	0.0164	0.0048	-0.0010	-0.0023	-0.0064
Ge	0.0020	0.0020	0.0020	+0.0019	+0.0019	+0.0019
Ag1	0.0696	0.0746	0.1121	-0.0373	-0.0134	-0.0277
Ag2	0.0663	0.0648	0.0482	-0.0123	-0.0181	-0.0079
Ag	0.0568	0.0730	0.0664	-0.0447	-0.0190	-0.0182
Ag3	0.1417	0.0396	0.0447	-0.0156	-0.0378	-0.0173

Fortsetzung Tabelle 18

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag4	0.0432	0.0862	0.0862	-0.0326	-0.0129	-0.0042
Ag5	0.0913	0.0729	0.0938	-0.0263	-0.0305	-0.0515
Ag7	0.1670	0.0887	0.0115	-0.0109	-0.0149	-0.0848
Ag8	0.0817	0.0364	0.0500	-0.0370	+0.0089	-0.0047
Ag9	0.0581	0.1003	0.1052	-0.0383	-0.0032	-0.0320
Ag11	0.0453	0.0564	0.1285	-0.0635	-0.0320	-0.0040
Ag16	0.1041	0.0822	0.0795	-0.0228	-0.0623	-0.0221
Ag20	0.0742	0.0538	0.1488	-0.0172	-0.0586	-0.0403

zur kubischen Symmetrie geordnet. Dabei ließen sich die Punktlagen Ag5 und Ag6, die im Rhomboedrischen 6 Gitterplätze darstellten, in die kubische viermal so große Zelle übertragen (d.h. sie ergeben dort 24 Gitterplätze) und sie sind in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ durch eine Punktlage 24g mit $x = 0.457$ näherungsweise zu beschreiben (Tabelle 19). Stärker als ihre Parameter wichen die einzelnen Besetzungszahlen voneinander ab. Analog konnte man die rhomboedrischen Punktlagen von Ag1, Ag2, Ag3 und Ag4 mit einer Punktlage 48h ($x = 0.826$ und $z = 0.001$) und die Punktlagen von Ag7 und Ag8 in $F\bar{4}3m$ mit einer 24f ($x = 0.224$) angenähert wiedergeben.

Die Übertragung der sechs restlichen Ag-Punktlagen der rhomboedrischen Zelle (Ag9, Ag10, Ag11, Ag13, Ag16, Ag20) ergab dagegen, daß nicht mehr alle Tripel für kubische Punktlagen vorhanden waren. Kubische Symmetrie läßt sich nur erzielen, wenn insgesamt zehn weitere rhomboedrische Punktlagen mit geeigneten Parametern hinzugefügt werden. Gab man diese zur kubischen Symmetrie fehlenden Lagen noch ein, so wiesen sie auch nach der Verfeinerung keine merkliche Elektronendichte auf; ihre statistische Besetzung schwankte zwischen 2 und 9 %. Insgesamt ergab sich nur eine minimale Verbesserung im R-Wert ($R = 0.0985$). Das zeigt, daß auch wenn die gefundene rhombo-

Tabelle 19 Übertragung der rhomboedrischen Ag-Parameter
in eine kubische Zelle mit $a = 11.563 \text{ \AA}$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

R3 $\longrightarrow$ $F\bar{4}3m$

Atom	x	y	z	x	y	z	
Ag5	0.4414	0.4460	0.0124	0.4437	0.2292	0.2269	} = $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$;
k=0.07	0.4460	0.0124	0.4414	0.2292	0.2269	0.4437	
	0.0124	0.4414	0.4460	0.2269	0.4437	0.2292	
Ag6	0.0217	0.4713	0.0382	0.2465	0.2547	0.0299	} = $\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ + $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
k=0.14	0.4713	0.0382	0.0217	0.2547	0.0299	0.2465	
	0.0382	0.0217	0.4713	0.0299	0.2465	0.2547	
$F\bar{4}3m$ 24g:	$x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$;						
	aus Ag5 $x_5 = 0.4437$						$x_M = 0.457$
	aus Ag6 $x_6 = 0.4701$						
Ag1	0.3284	0.9972	0.6379	0.6628	0.8125	0.4831	} = $\bar{x}, x, \bar{z}$ + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
k=0.33	0.9972	0.6379	0.3284	0.8125	0.4831	0.6628	
	0.6379	0.3284	0.9972	0.4831	0.6628	0.8125	
Ag2	0.0041	0.9933	0.3450	0.4987	0.6691	0.1745	} = $z, \bar{x}, \bar{x}$ + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
k=0.36	0.9933	0.3450	0.0041	0.6691	0.1745	0.4987	
	0.3450	0.0041	0.9933	0.1745	0.4987	0.6691	
Ag3	0.6449	0.9990	0.3289	0.8219	0.6639	0.4869	} = $x, \bar{x}, \bar{z}$ + $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
k=0.36	0.9990	0.3289	0.6449	0.6639	0.4869	0.8219	
	0.3289	0.6449	0.9990	0.4869	0.8219	0.6639	
Ag4	0.9717	0.9750	0.6691	0.9733	0.8220	0.8204	} = x, x, z
k=0.38	0.9750	0.6691	0.9717	0.8220	0.8204	0.9733	
	0.6691	0.9717	0.9750	0.8204	0.9733	0.8220	

Fortsetzung Tabelle 19

F $\bar{4}$ 3m 48h: x, x, z;

aus Ag1	$x_1 = 0.8273$,	$z_1 = 0.0169$	
aus Ag2	$x_2 = 0.8282$,	$z_2 = 0.0013$	$x_M = 0.8264$
aus Ag3	$x_3 = 0.8290$,	$z_3 = 0.0131$	$z_M = 0.0011$
aus Ag4	$x_4 = 0.8212$,	$z_4 = 0.9733$	

edrische Symmetrie nur sehr wenig vom Kubischen abweicht, diese Abweichungen signifikant und reell sind. Das heißt: nur durch die verschiedenen starke statistische Besetzung der Ag-Lagen kommt die Abweichung vom Kubischen zustande, was sich auch nur in den Intensitäten, nicht in der Metrik ausdrückt.

Wegen der automatischen Skalierung ergibt sich eine Silbersumme von ca. 9 Atomen. Fixiert man den Wert bei 8.0, so erhält man einen geringfügig höheren R-Wert: $R = 0.1038$.

Die endgültigen kristallographischen Daten enthält Tabelle 20. Rhomboedrische Punktlagen, die in F $\bar{4}$ 3m durch eine Punktlage beschrieben werden können sind durch Klammern zusammengefaßt. In Kapitel F 3., Tabelle 47 sind beobachtete und berechnete F-Werte einander gegenübergestellt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit und um spätere Strukturvergleiche zu erleichtern, wird in Tabelle 21 eine Übertragung in die hexagonale Aufstellung der rhomboedrischen Elementarzelle vorgenommen.

In Abbildung 1 liegt eine Projektion in [001]-Richtung der hexagonalen Zelle vor. Um das Bild nicht unnötig zu komplizieren, sind nur statistisch stark besetzte Silberlagen eingetragen (insgesamt 12 von 23).

Tabelle 20 Kristallographische Daten von Ag_8GeTe_6

Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	R3
Achsen und Winkel	$a = 8.176(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 60.0^\circ$
Volumen der EZ	$V = 386.5 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten / EZ	$Z = 1$
Dichte (röntg.)	$\rho = 7.307 \text{ g/cm}^3$
Besetzte Punktlagen:	Te1, Te2, Te3 in 1a
	Te4 in 3b
	Ge in 1a
	alle Ag in 3b

Atom	x	y	z	k
Te1	0.0000(2)	0.0000(2)	0.0000(2)	0.3333
Te2	0.2550(3)	0.2550(3)	0.2550(3)	0.3333
Te3	0.6183(2)	0.6183(2)	0.6183(2)	0.3333
Te4	0.6176(6)	0.6204(5)	0.1150(4)	1.0000
Ge	0.4916(3)	0.4916(3)	0.4916(3)	0.3333
Ag1	0.3287(24)	0.9972(41)	0.6379(39)	0.3529(181)
Ag2	0.0041(34)	0.9915(34)	0.3450(35)	0.3533(222)
Ag3	0.6449(40)	0.9990(38)	0.3281(25)	0.3467(192)
Ag4	0.9717(42)	0.9750(43)	0.6668(43)	0.3434(160)
Ag5	0.4362(201)	0.4367(176)	0.0124(128)	0.0632(250)
Ag6	0.0246(27)	0.4638(28)	0.0332(28)	0.1308(93)
Ag7	0.7766(54)	0.7516(51)	0.2209(37)	0.1853(177)
Ag8	0.8022(65)	0.2086(37)	0.2135(52)	0.2083(208)
Ag9	0.6527(63)	0.2185(42)	0.2190(81)	0.1306(152)
Ag10	0.6433(40)	0.8904(33)	0.2206(56)	0.0967(125)
Ag11	0.9039(31)	0.6414(38)	0.2220(76)	0.1845(203)
Ag12	0.2056(38)	0.9073(75)	0.2223(52)	0.1336(138)
Ag13	0.3492(52)	0.8732(57)	0.3415(50)	0.1402(146)
Ag14	0.4799(135)	0.3321(120)	0.8776(174)	0.0235(54)
Ag15	0.3264(123)	0.3262(98)	0.8486(121)	0.0435(137)

Fortsetzung Tabelle 20

Atom	x	y	z	k
Ag16	0.0519(75)	0.7901(67)	0.7848(74)	0.0872(178)
Ag17	0.7850(123)	0.3583(115)	0.7842(121)	0.0131(59)
Ag18	0.0080(138)	0.8116(133)	0.3003(135)	0.0443(137)
Ag19	0.8293(147)	0.9921(110)	0.3440(109)	0.0231(98)
Ag20	0.8653(96)	0.8890(120)	0.4133(186)	0.0803(209)
Ag21	0.8995(67)	0.7757(67)	0.9663(91)	0.0718(108)
Ag22	0.3869(337)	0.8837(267)	0.7860(152)	0.0164(77)
Ag23	0.9174(189)	0.3892(191)	0.7237(178)	0.0226(122)

R-Wert: R = 0.0985

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

	Te1	Te2	Te3	Te4	Ge
U11	0.0425(20)	0.0441(18)	0.0171(8)	0.0167(8)	0.0023(9)
U22	0.0425(20)	0.0441(18)	0.0171(8)	0.0163(8)	0.0023(9)
U33	0.0425(20)	0.0441(18)	0.0171(8)	0.0058(6)	0.0023(9)
U23	-0.0188(11)	-0.0190(4)	-0.0079(5)	-0.0013(6)	+0.0008(6)
U13	-0.0188(11)	-0.0190(4)	-0.0079(5)	-0.0028(6)	+0.0008(6)
U12	-0.0188(11)	-0.0190(4)	-0.0079(5)	-0.0071(8)	+0.0008(6)

Koeffizienten der anisotropen bzw. isotropen Temperaturfaktoren

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag1	0.0474(110)	0.0751(139)	0.1320(228)	-0.0617(168)	-0.0089(130)	-0.0191(96)
Ag2	0.0648(103)	0.0646(100)	0.0509(93)	-0.0163(92)	-0.0154(93)	+0.0125(92)
Ag3	0.1443(222)	0.0674(124)	0.0567(111)	-0.0212(90)	-0.0227(134)	-0.0503(153)
Ag4	0.1376(203)	0.1234(193)	0.2197(262)	-0.1396(200)	-0.1468(203)	+0.0874(150)
Ag5	0.0756(323)	0.0642(298)	0.1855(430)	+0.0015(331)	-0.0043(352)	-0.0368(271)
Ag6	0.0133(112)	0.0171(102)	0.0288(129)	-0.0065(99)	-0.0128(99)	+0.0037(88)
Ag7	0.1313(291)	0.1375(281)	0.0282(126)	-0.0165(158)	-0.0050(160)	-0.1000(255)
Ag8	0.0517(169)	0.0176(79)	0.4770(138)	-0.0250(99)	+0.0079(136)	-0.0039(96)
Ag9	0.0370(150)	0.0385(148)	0.1378(321)	-0.0572(202)	+0.0199(213)	-0.0093(134)
Ag10	0.0547(211)	0.0317(149)	0.0578(246)	-0.0074(158)	-0.0089(198)	-0.0368(162)
Ag11	0.0202(98)	0.0642(183)	0.1427(317)	-0.0537(225)	+0.0156(155)	-0.0190(120)
Ag12	0.0348(122)	0.0495(240)	0.0659(223)	+0.0050(213)	-0.0417(154)	+0.0140(123)
Ag13	0.0318(136)	0.0558(217)	0.0334(140)	-0.0150(157)	+0.0017(123)	-0.0115(155)
Ag14	0.0170(135)					
Ag15	0.0640(272)	0.0600(276)	0.0598(252)	-0.0287(222)	-0.0445(226)	-0.0141(236)
Ag16	0.1863(382)	0.1467(365)	0.1496(379)	-0.0552(311)	-0.0833(323)	-0.0998(315)
Ag17	0.0101(134)					
Ag18	0.0464(188)					
Ag19	0.0266(187)					
Ag20	0.2038(394)	0.1409(419)	0.2085(440)	-0.0255(380)	-0.1566(352)	-0.0780(347)
Ag21	0.0726(230)	0.0540(228)	0.0528(238)	+0.0121(190)	-0.0321(202)	-0.0515(209)
Ag22	0.0101(98)					
Ag23	0.0618(421)	0.0872(393)	0.1117(435)	-0.0790(355)	+0.0391(416)	-0.0516(353)

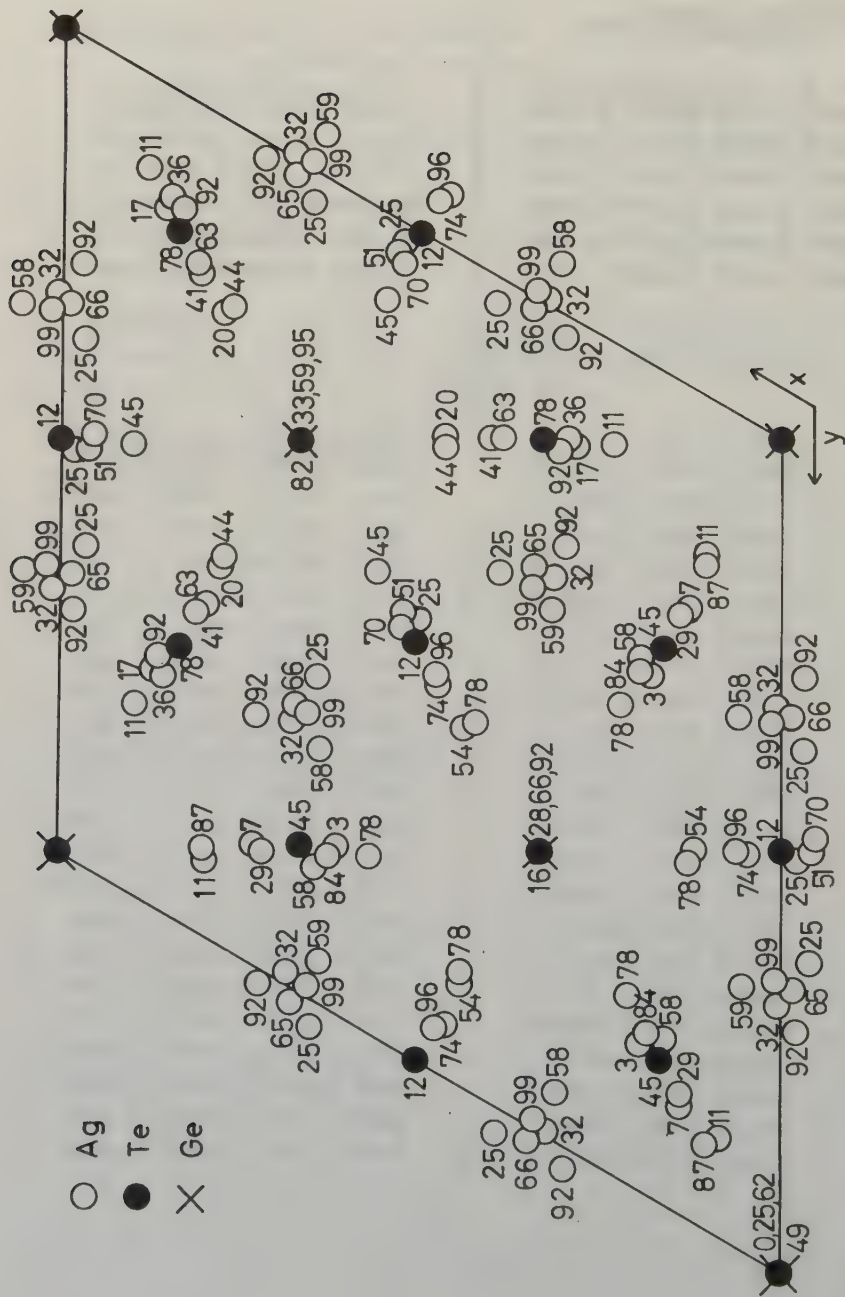
Tabelle 21 Vergleich der rhomboedrischen und hexagonalen Aufstellung von Ag_8GeTe_6

rhomboedrische Aufstellung				hexagonale Aufstellung			
Achsen	$a = 8.176 \text{ \AA}$			$a = 8.176 \text{ \AA}, c = 20.028 \text{ \AA}$			
Winkel	$\alpha = 60.0^\circ$						
Volumen	$V = 386.5 \text{ \AA}^3$			$v = 1159 \text{ \AA}^3$			
Formeleinheiten/ Elementarzelle	$Z = 1$			$Z = 3$			
Punktlagen				Translation (0,0,0; $1/3, 2/3, 2/3$; $2/3, 1/3, 1/3$)			
3b	$x, y, z; z, x, y; y, z, x;$			9b $x, y, z; \bar{y}, x-y, z; y-x, \bar{x}, z;$			
1a	$x, x, x;$			3a $0, 0, z;$			
	x	y	z		x	y	z
Te1	0.0000	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000	0.0000
Te2	0.2550	0.2550	0.2550		0.0000	0.0000	0.2550
Te3	0.6183	0.6183	0.6183		0.0000	0.0000	0.6183
Te4	0.6176	0.6204	0.1150		0.1666	0.3360	0.4509
Ge	0.4916	0.4916	0.4916		0.0000	0.0000	0.4916
Ag1	0.3287	0.9972	0.6379		0.6741	0.0167	0.6546
Ag2	0.0041	0.9915	0.3450		0.5573	0.1018	0.4468
Ag3	0.6449	0.9990	0.3281		0.9876	0.3292	0.6573
Ag4	0.9717	0.9750	0.6668		0.1005	0.2043	0.8711
Ag5	0.4362	0.4367	0.0124		0.1411	0.2827	0.2951
Ag6	0.0246	0.4638	0.0332		0.8598	0.1406	0.1738
Ag7	0.7766	0.7516	0.2209		0.1935	0.3621	0.5830
Ag8	0.8022	0.2086	0.2135		0.3941	0.1946	0.4080
Ag9	0.6527	0.2185	0.2190		0.2893	0.1443	0.3633
Ag10	0.6433	0.8904	0.2206		0.0585	0.3641	0.5847
Ag11	0.9039	0.6414	0.2220		0.3148	0.3671	0.5890
Ag12	0.2056	0.9073	0.2223		0.7606	0.2227	0.4450
Ag13	0.3492	0.8732	0.3415		0.8280	0.1797	0.5212
Ag14	0.4799	0.3321	0.8776		0.9167	0.6856	0.5632
Ag15	0.3264	0.3262	0.8486		0.8261	0.6518	0.5003
Ag16	0.0519	0.7901	0.7848		0.5097	0.7575	0.5422
Ag17	0.7850	0.3583	0.7842		0.1425	0.8583	0.6424

Fortsetzung Tabelle 21

	x	y	z
Ag18	0.0080	0.8116	0.3003
Ag19	0.8293	0.9921	0.3440
Ag20	0.8653	0.8890	0.4133
Ag21	0.8995	0.7757	0.9663
Ag22	0.3869	0.8837	0.7860
Ag23	0.9174	0.3892	0.7237

x	y	z
0.6347	0.0729	0.3732
0.1075	0.3778	0.7218
0.1427	0.3092	0.7225
0.0190	0.9142	0.8804
0.7014	0.8996	0.6855
0.2406	0.9531	0.6767



B 3. Strukturbeschreibung von Ag_8GeS_6 und Ag_8GeTe_6

B 3.1. Vergleich Ag_8GeS_6 - Ag_8GeTe_6 ; Abstände und Winkel

Die Kristallstrukturen von Ag_8GeS_6 und Ag_8GeTe_6 sind einander außerordentlich ähnlich. Diese Ähnlichkeit kommt nicht nur in der Metrik der Elementarzellen, sondern auch in den gefundenen Atomparametern zum Ausdruck, die die rhomboedrische Pseudosymmetrie des triklinen Ag_8GeS_6 deutlich erkennen lassen. In Tabelle 22 sind die Anionengitter, die Germaniumlagen, und einige stark besetzte Silberlagen einander gegenübergestellt*).

Die Atomabstände der Verbindung Ag_8GeS_6 findet man in den Tabellen 5 (S-S-Abstände), 6, 8 (Ag-S-Abstände) und 9 (Ag-Ag-Abstände).

Für die Verbindung Ag_8GeTe_6 sind in Tabelle 23 die Te-Te-Abstände, in Tabelle 24 die Ag-Te- bzw. Ge-Te-Abstände bis 4.0 Å und in Tabelle 25 die kürzesten Abstände der am stärksten besetzten Ag-Atomlagen, die auch in der Projektion (Abbildung 1) wiedergegeben sind, zusammengestellt. Die Bindungen und Winkel um Germanium finden sich in Tabelle 26.

Da beide Verbindungen praktisch dasselbe Anionengerüst aufweisen und auch in Ag-Teilgitter kaum Unterschiede zeigen, wird bei der Beschreibung der Strukturen die höher symmetrische Verbindung Ag_8GeTe_6 verwendet.

*Da über die Bindungsverhältnisse im Ag_8GeTe_6 keine näheren Untersuchungen vorliegen, wird zur Beschreibung der Struktur immer der Ausdruck Atome verwendet. Messungen der Ionenleitfähigkeit haben gezeigt, daß zumindest für das Ag-Gitter ein ionischer Anteil in der Bindung vorhanden sein muß.

Tabelle 22 Vergleich rhomboedrisches Ag_8GeTe_6 -triklines Ag_8GeS_6

Kristallsystem	rhomboedrisch	triklin
Raumgruppe	R3	P1
Achsen und Winkel	$a = 8.176 \text{ \AA}$ $\alpha = 60.0^\circ$	$a = 7.512 \text{ \AA}$ $\alpha = 60.03^\circ$ $b = 7.516 \text{ \AA}$ $\beta = 60.04^\circ$ $c = 7.514 \text{ \AA}$ $\gamma = 60.04^\circ$
Volumen	$V = 386.5 \text{ \AA}^3$	$V = 300.23 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro EZ	$Z = 1$	$Z = 1$

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Te1	0.0000	0.0000	0.0000	S1	0.0318	0.9691	0.9977
Te2	0.2550	0.2550	0.2550	S2	0.2537	0.2548	0.2571
Te3	0.6183	0.6183	0.6183	S3	0.6259	0.6224	0.6151
Te4	0.6176	0.6204	0.1150	S4	0.6316	0.6557	0.1086
				S5	0.6348	0.1056	0.6492
				S6	0.1153	0.6354	0.6540
Ge	0.4916	0.4916	0.4916	Ge	0.4999	0.5094	0.4975
Ag1.	0.3287	0.9972	0.6379	Ag17	0.3757	0.0271	0.5999
				Ag18	0.6772	0.3110	0.0243
				Ag19	0.0492	0.6435	0.3170
Ag2	0.0041	0.9915	0.3450	Ag24	0.3878	0.0427	0.0242
				Ag25	0.0497	0.3812	0.0349
				Ag27	0.0200	0.0195	0.3421
Ag3	0.6449	0.9990	0.3281	Ag21	0.6556	0.0179	0.3269
				Ag22	0.3044	0.6672	0.0323
				Ag23	0.0045	0.3365	0.6714
Ag4	0.9717	0.9750	0.6668	Ag11	0.6768	0.0366	0.0046
				Ag14	0.0228	0.6820	0.0344
				Ag15	0.5835	0.0286	0.0415
				Ag16	0.0422	0.0460	0.6304
				Ag35	0.9904	0.6640	0.0267

Fortsetzung Tabelle 22

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Ag5	0.4362	0.4367	0.0124	Ag2	0.4165	0.5191	0.0563
				Ag3	0.5048	0.4519	0.0086
				Ag5	0.4550	0.0435	0.4856
				Ag7	0.0202	0.4498	0.4862
Ag6	0.0246	0.4638	0.0332	Ag20	0.0621	0.4991	0.4109
				Ag28	0.0473	0.0465	0.4232
				Ag46	0.0399	0.5552	0.0249
Ag13	0.3492	0.8732	0.3415	Ag37	0.9131	0.9927	0.4872
				Ag38	0.8163	0.3701	0.4081
Ag21	0.8653	0.8890	0.4133	Ag39	0.3157	0.3642	0.8044
Ag22	0.8995	0.7757	0.9663	Ag49	0.3707	0.8639	0.8844
				Ag43	0.7740	0.0459	0.8940
Ag17	0.7850	0.3583	0.7842	Ag42	0.9521	0.9086	0.7970
				Ag34	0.7621	0.6906	0.2839
				Ag33	0.7187	0.3206	0.6981

Tabelle 23 Ag_8GeTe_6 : Te-Te-Abstände in [Å]

Atom	Te1	Te2	Te3	Te4 ^I	Te4 ^{II}	Te4 ^{III}
Te1		4.974(6)	4.819(10)	4.709(5)	4.709(7)	4.709(10)
		4.974(10)	4.819(7)	4.729(7)	4.729(6)	4.729(10)
KZ=16		4.974(5)	4.819(7)	4.913(10)	4.913(10)	4.913(7)
		5.107(10)				
Te2	4.974(6)					
	4.974(10)		4.758(7)	4.590(10)	4.590(10)	4.590(7)
KZ=16	4.974(5)		4.758(7)	4.918(7)	4.918(7)	4.918(10)
	5.107(10)		4.758(6)	4.937(10)	4.937(7)	4.937(5)
Te3	4.819(7)	4.758(6)		4.067(7)	4.067(11)	4.067(8)
KZ=12	4.819(7)	4.758(7)		4.109(7)	4.109(8)	4.109(11)
	4.819(7)	4.758(7)				
Te4	4.709(10)	4.590(10)	4.067(7)		4.055(5)	4.055(5)
KZ=12	4.729(7)	4.918(7)	4.109(7)		4.121(7)	4.121(5)
	4.913(10)	4.937(10)				

Tabelle 24 Kürzeste Ag-Te- und Ge-Te-Abstände in [Å]

Atom	Te1	Te3	Te2	Te4'	Te4''	Te4'''	KZ
Ge		2.537(10)		2.514(5)	2.514(6)	2.514(10)	4
Ag1	2.835(7)	2.830(8)	2.937(6)		2.896(11)		4
Ag2	2.803(8)		3.272(10)		2.814(8)	2.761(6)	3+1
Ag3	2.800(8)	2.853(6)	2.980(10)		2.850(8)		4
Ag4	2.958(8)		3.426(7)		2.670(11)	2.701(7)	2+1+
Ag5		2.726(5)	2.157(8)	3.145(10)			1+1+
Ag6			2.618(9)	2.744(10)		2.777(5)	3
Ag7	2.732(9)	2.662(5)	3.992(8)	2.653(10)			3
Ag8	2.443(6)			2.772(7)	2.722(5)		3
Ag9	2.739(7)		2.985(11)	2.848(7)	2.830(6)		4
Ag10	2.881(10)	2.850(5)	3.086(8)	2.866(9)			3+1
Ag11	2.840(8)	2.872(6)	3.024(8)	2.979(11)			2+2
Ag12	2.666(10)		3.214(9)	2.970(9)		2.896(5)	1+2+
Ag13		3.160(9)	2.602(7)	2.783(6)		2.847(8)	3+1
Ag14		2.557(7)	2.615(5)		2.878(8)	3.629(10)	2+1
Ag15		3.414(10)	2.861(6)		2.626(6)	2.609(8)	3+1
Ag16	2.787(8)	3.791(10)		3.663(10)	3.632(10)	2.130(8)	2
Ag17	2.751(8)	2.070(8)		3.597(7)	3.853(10)	3.583(10)	2
Ag18	2.164(5)	3.472(9)			3.644(6)	2.623(7)	2
Ag19	2.418(5)	3.449(8)			2.375(6)	3.339(8)	2
Ag20	2.769(5)	3.027(9)			2.501(6)	2.670(9)	3+1
Ag21	2.520(10)			2.643(10)	3.647(8)	3.028(6)	2+1
Ag22	2.663(9)	2.538(6)		3.263(9)	2.738(10)		3+1
Ag23	2.806(6)	2.479(10)	3.756(5)	3.659(6)		2.624(10)	3+2

Tabelle 25 Ag_8GeTe_6 : Ag-Ag-Abstände in [Å]

Atom	Ag1	Ag2	Ag3	Ag4	Ag5	Ag6
Ag1 k=0.353	4.537(6) 4.537(7) 4.738(8)					
Ag2 k=0.353	2.989(7) 4.132(6) 4.401(10)	2.840(5) 2.840(7)				
Ag3 k=0.347	2.560(7) 2.701(8) 2.917(5)	2.977(12) 4.008(6) 4.485(8)	4.574(8) 4.574(7) 4.753(7)			
Ag4 k=0.343	2.899(11) 3.957(9) 4.664(10)	2.448(6) 4.378(5) 4.424(5)	2.916(7) 3.984(6) 4.602(10)	2.506(7) 2.506(5)		
Ag5 k=0.063	1.401(5) 3.368(8) 3.972(6)	4.058(11) 4.100(8) 4.185(8)	1.448(10) 3.383(7) 3.968(7)	3.377(8) 3.394(10) 4.814(7)	3.467(7) 3.467(5) 4.709(7)	
Ag6 k=0.131	3.239(11) 4.006(9) 4.445(6)	1.277(9) 3.413(9) 3.437(6)	3.316(9) 3.971(11) 4.464(11)	1.367(5) 3.646(9) 3.687(6)	3.145(8) 3.182(11) 4.726(9)	3.556(8) 3.556(5) 4.621(5)
Ag7 k=0.185	1.997(9) 3.871(10) 4.009(6)	3.771(8) 3.961(6) 3.983(10)	2.161(7) 3.722(5) 3.914(9)	2.061(10) 2.158(7) 3.717(5)	2.713(7) 2.882(8) 4.464(9)	2.781(6) 2.990(8) 4.855(10)
Ag8 k=0.208	2.284(7) 3.856(5) 4.156(9)	1.933(7) 1.992(9) 3.653(5)	2.205(10) 3.835(11) 4.188(6)	3.836(8) 3.877(6) 4.106(10)	3.354(7) 3.378(10) 4.413(10)	2.805(10) 2.822(6) 4.450(7)
Ag9 k=0.131	1.610(7) 3.398(7) 4.021(5)	2.830(6) 2.911(10) 4.624(8)	1.574(7) 3.418(7) 3.987(9)	3.410(11) 4.608(9) 4.625(6)	2.441(6) 4.275(5)	3.743(10) 3.784(6) 3.796(10)
Ag10 k=0.097	2.859(7) 3.091(10) 3.313(5)	3.299(7) 4.086(11) 4.498(11)	1.538(8) 4.573(5) 4.733(8)	1.708(7) 2.843(8) 3.842(5)	2.013(6) 2.447(9) 3.665(6)	2.203(10) 3.733(7) 4.102(5)

Fortsetzung Tabelle 25

Atom	Ag7	Ag8	Ag9	Ag10	Ag11	Ag12
Ag1	1.997(11)	2.284(9)	1.610(6)	2.859(10)	1.401(10)	2.978(10)
k=0.353	3.871(6)	2.856(7)	3.398(7)	3.091(7)	4.597(6)	4.099(5)
	4.009(6)	4.156(9)	4.021(7)	3.313(5)	4.729(7)	4.445(9)
Ag2	3.771(7)	1.933(8)	2.830(10)	3.299(10)	3.296(7)	1.449(8)
k=0.353	3.961(10)	1.992(9)	2.911(10)	4.086(11)	3.990(9)	1.657(6)
	3.983(10)	3.653(9)	4.624(10)	4.498(11)	4.587(7)	3.087(7)
Ag3	2.161(7)	2.205(10)	1.574(7)	1.538(8)	2.880(7)	2.980(7)
k=0.347	3.722(10)	3.835(5)	3.418(8)	4.573(10)	3.013(10)	3.946(11)
	3.914(8)	4.188(9)	3.987(5)	4.733(8)	3.311(6)	4.545(11)
Ag4	2.061(6)	3.836(8)	3.410(8)	1.708(6)	1.754(5)	3.343(5)
k=0.343	2.158(6)	3.877(8)	4.608(9)	2.843(7)	2.891(8)	3.447(10)
	3.717(5)	4.106(9)	4.625(10)	3.842(5)	3.869(5)	
Ag5	2.713(8)	3.354(10)	2.441(9)	2.013(6)	1.951(7)	3.715(10)
k=0.063	2.882(7)	3.378(10)	2.447(9)	3.665(6)	3.578(9)	4.717(7)
	4.464(9)	4.413(10)	4.275(10)	3.686(8)	3.728(7)	4.119(9)
Ag6	2.781(6)	2.805(10)	3.743(10)	2.203(9)	2.180(6)	2.136(6)
k=0.131	2.990(9)	2.822(9)	3.784(10)	3.732(7)	3.863(9)	2.286(10)
		4.450(10)	3.796(10)	4.102(10)	4.153(6)	3.715(6)
Ag7	3.739(5)	3.744(11)	3.280(11)	1.113(8)	0.979(9)	3.958(7)
k=0.185	3.739(7)	3.815(8)	3.419(7)	3.261(8)	3.373(6)	4.175(11)
	4.445(7)	4.369(8)		3.978(6)	4.120(8)	4.295(11)
Ag8		3.343(7)	1.163(11)	3.408(10)	3.325(9)	0.888(11)
k=0.208		3.343(8)	4.091(7)	3.978(8)	4.058(9)	2.981(9)
			4.112(6)	4.303(6)	4.252(7)	3.073(8)
Ag9			3.548(7)	2.715(8)	2.609(7)	2.044(12)
k = 0.13			3.548(8)	4.091(10)	4.090(7)	3.932(10)
			4.623(7)	4.433(9)	4.354(9)	4.013(10)
Ag10				4.102(8)	2.085(8)	3.505(12)
k=0.097				4.797(6)	2.652(5)	4.159(10)
					3.444(4)	4.289(10)

Fortsetzung Tabelle 25

Atom	Ag11	Ag12
Ag11	4.117(7)	
k=0.184	4.117(6)	
	4.817(5)	
	4.817(6)	
Ag12	3.481(8)	2.510(5)
k=0.133	4.023(11)	2.510(8)
	4.392(6)	
	4.698(8)	

Tabelle 26 Ag_8GeTe_6 : Abstände und Bindungswinkel im GeTe_4 -Tetraeder

	Bindungs- länge		Bindungs- winkel	Te-Te Abstand
Ge-Te4'	2.514 Å	Te4'-Ge-Te4''	110.07°	4.121 Å
Ge-Te4''	2.514 Å	Te4'-Ge-Te4'''	110.07°	4.121 Å
Ge-Te4'''	2.514 Å	Te4'-Ge-Te3	108.87°	4.109 Å
Ge-Te3	2.537 Å	Te4''-Ge-Te4'''	110.07°	4.121 Å
Mittelwert	2.5197 Å	Te4''-Ge-Te3	108.87°	4.109 Å
		Te4'''-Ge-Te3	108.87°	4.109 Å
		Mittelwert	109.47°	4.115 Å

B 3.2. Das Tetraedergerüst

In der Verbindung Ag_8GeTe_6 liegt ein bei ternären Chalkogeniden bisher unbekanntes Strukturprinzip vor. Die Te3- und Te4-Atome spannen ein weitmaschiges Gerüst aus eckenverknüpften, nahezu regulären Tetraedern auf, die zur Hälfte von Germanium besetzt sind. Zwischen den so gebildeten isolierten GeTe_4 -Tetraedern befinden sich die Te1- und Te2-Atome, die so angeordnet sind, daß eine große Zahl weiterer, miteinander flächenverknüpfter Tellurtetraeder entsteht. Im Gegensatz zu den nur aus Te3 und Te4 gebildeten Tetraedern sind diese weiteren Tetraeder zum Teil stark verzerrt.

Te3 und Te4 sind jeweils von 12 Tellur-, Te1 und Te2 von 16 Tellurnachbarn umgeben (Tabelle 23). Die Koordination des Silber ist recht unterschiedlich. Tabelle 24 zeigt, daß Dreierkoordination und verzerrt-tetraedrische Koordination vorherrschen. Die Ag-Te-Abstände entsprechen den im $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ (Hessit²⁶) gefundenen Werten.

Auffällig ist die statistische Unterbesetzung einer sehr großen Zahl von Silberpositionen. Hierdurch resultieren statistisch kurze Ag-Ag-Abstände, die nicht durch Metall-Metall-Wechselwirkungen, sondern nur durch das Vorliegen nicht lokalisierter Ag^+ -Ionen erklärt werden können (Tabelle 25). In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung ergaben Messungen der Ag^+ -Teilleitfähigkeit unter Verwendung von Ag_4RbJ_5 als Hilfselektrolyt Werte in der Größenordnung von 10^{-3} bis $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die auf den ersten Blick sehr komplexe Struktur von Ag_8GeTe_6 läßt sich auf einfache Baumuster zurückführen, die aus der Strukturchemie intermetallischer Phasen wohlbekannt sind. Hierzu ist es zweckmäßig, eine Projektion der rhomboedrischen Elementarzelle in [111]-Richtung zu betrachten. Diese Richtung entspricht der [001]-Richtung der Zelle in hexagonaler Aufstellung. Einen Vergleich der Punktlagen in der rhomboedrischen

Tabelle 27 Ag_8GeTe_6 : Koordinaten des Te-Gitters
in hexagonaler Aufstellung

Atom	x	y	z
	0	0	0
Te1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
	0	0	0.2550
Te2	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.9216
	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.5883
	0	0	0.6183
Te3	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.2849
	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.9516
	0.1666	0.3360	0.4509
	0.1694	0.8334	0.4509
	0.6640	0.8306	0.4509
	0.4999	0.0026	0.1175
Te4	0.5027	0.5000	0.1175
	0.9973	0.4972	0.1175
	0.8332	0.6693	0.7842
	0.8360	0.1667	0.7842
	0.3306	0.1639	0.7842

Die Atome der Punktlagen Te1 und Te2 haben große, die der Punktlagen Te3 und Te4 kleine Temperaturfaktoren.

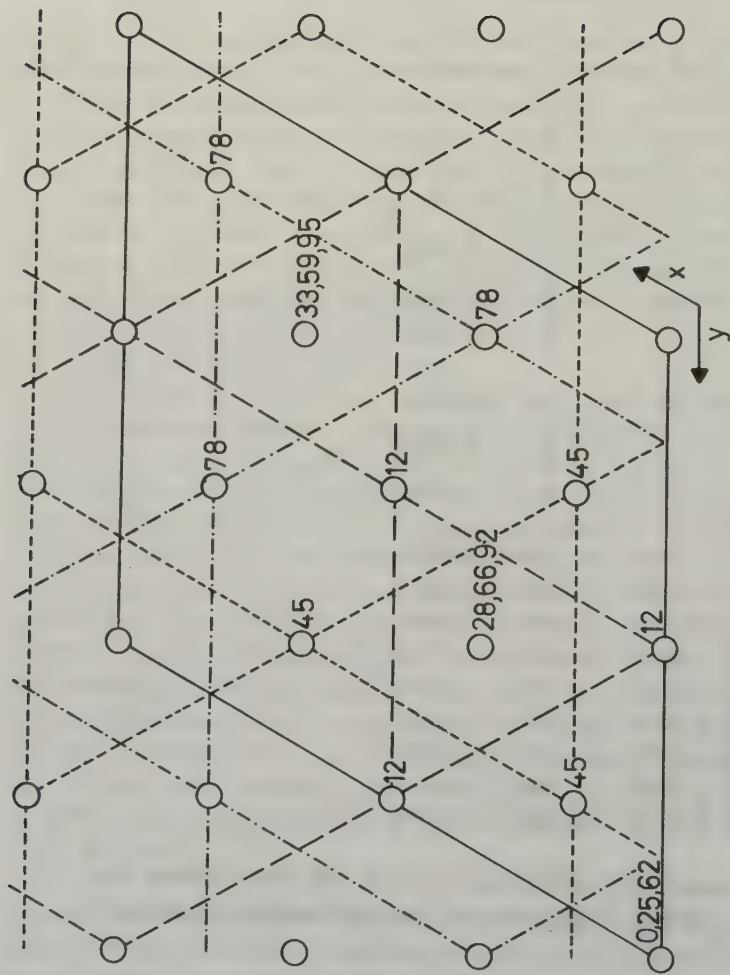


Abbildung 2 Ag_9GeTe_6 : Projektion des Anionengitters in hexagonaler $[001]$ -Richtung

und der hexagonalen Aufstellung gibt Tabelle 21.

Die Projektion nur der Anionen (Tabelle 27) auf die hexagonale a-b-Ebene (Abbildung 2) zeigt ein Gitter, das aus Dreiecken und Sechsecken aufgebaut ist. Es kommen zwei verschiedene Sorten von Netzen vor: ein 3^6 Netz und ein 3.6.3.6 Netz (Nomenklatur mit Schläfli-Symbolen²⁷⁾), (Abbildung 3).

Aus 3^6 Netzen sind alle dichtesten Kugelpackungen aufgebaut.

Ein Netz, das sich aus Dreiecken und Sechsecken im Baumuster 3.6.3.6 zusammensetzt, nennt man Kagomê-Netz.

Unter den Netzen mit trigonaler Symmetrie ist es das wichtigste und kommt in Kristallstrukturen sehr weit verbreitet vor.

In Richtung der hexagonalen c-Achse ($20.03 \text{ \AA}$) findet man 6 Anionenschichten. Sie bauen sich wie folgt auf:

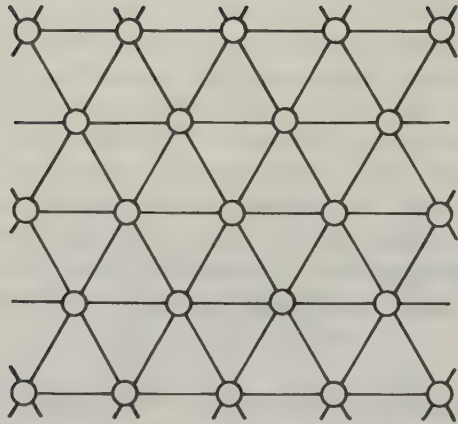
in $z = 0.12$ ein 3.6.3.6 Netz

in $z \approx 0.28$ ein 3^6 Netz, dessen Punkte genau über den Mittelpunkten der Dreiecke und Sechsecke des ersten Netzes liegen (Abbildung 4).
Die Telluratome selbst sitzen nicht genau in einer Schicht, sondern bilden ein leicht gewelltes Netz.

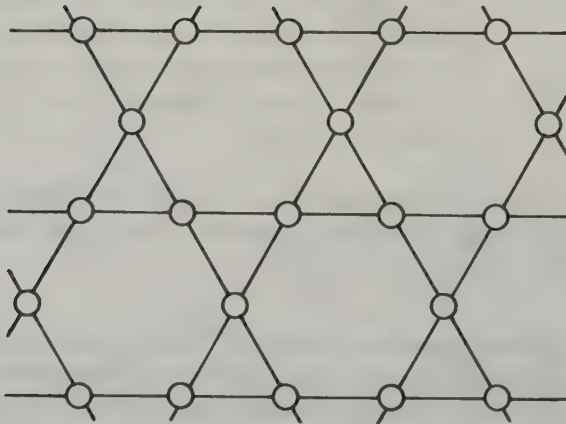
Die Lage der restlichen vier Anionenschichten ergibt sich aus der rhomboedrischen Symmetrie durch eine Verschiebung

um $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$ bzw. $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$.

Kennzeichnet man nach Pearson²⁸⁾ die relative Lage der Kagomê-Netze durch α, β, γ , die der 3^6 Netze durch A, B, C, so erhält man für die gesamte Stapelfolge das Symbol $\alpha A \beta B \gamma C$ (Abbildung 5).



3^6 Netz



3.6.3.6 Netz

Abbildung 3 Anionennetze in Ag_8GeTe_6

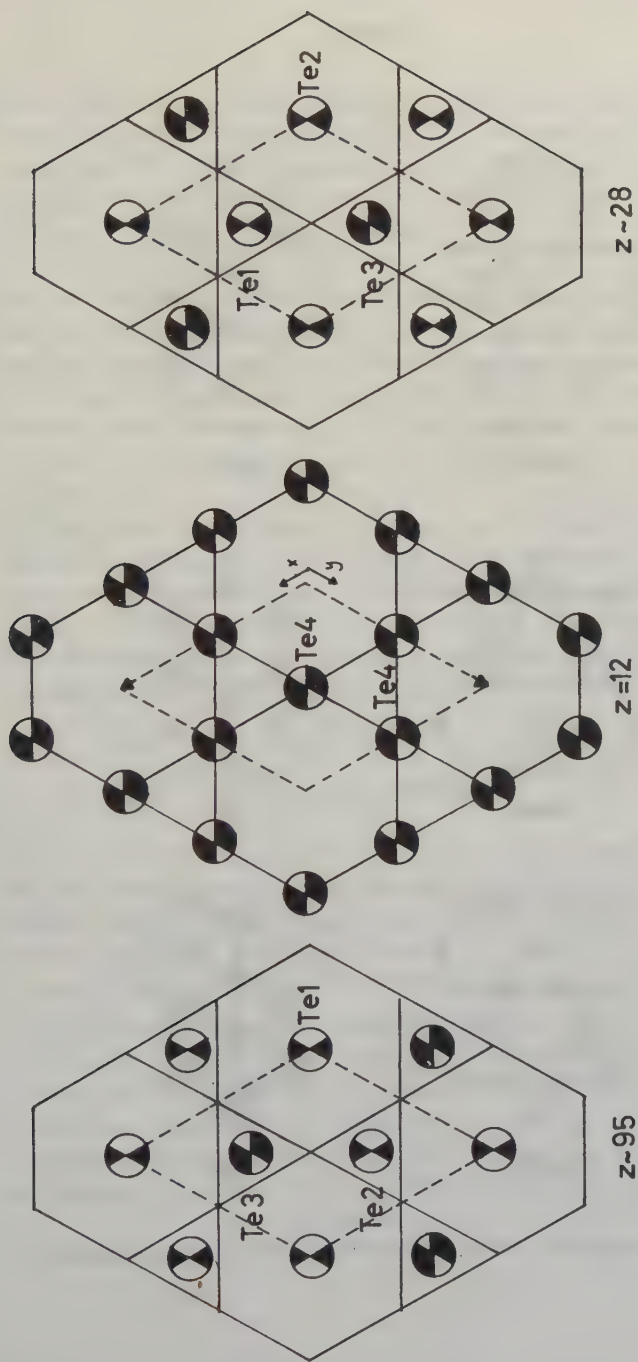
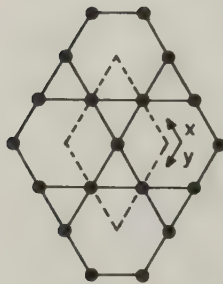
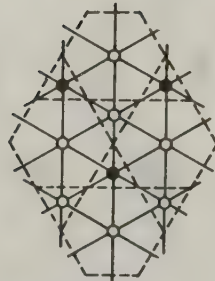


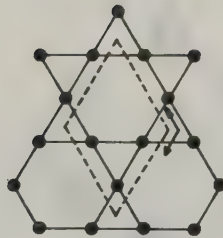
Abbildung 4 Ag_8GeTe_6 : drei aufeinanderfolgende Schichten von Tellur in $z \sim 95$, $z = 12$ und $z \sim 28$



$z=12$



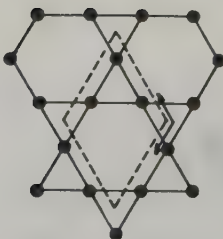
$z \sim 28$



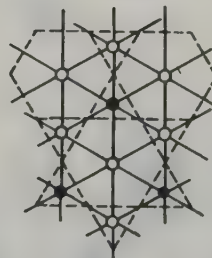
$z=45$



$z \sim 61$



$z=78$



$z \sim 95$

Abbildung 5 Ag_8GeTe_6 : Die Schichtfolge des Anionengitters

Durch diese Stapelfolge entsteht aus den beiden Sorten von Netzen ein dreidimensionales Gitter, das nur aus Tetraedern aufgebaut ist, die miteinander alle flächenverknüpft und gleichzeitig eckenverknüpft sind. Dieses Gitter ist keine dichteste Kugelpackung von Atomen.

Das Tellurgitter wird von vier kristallographisch unterschiedlichen Tellurlagen gebildet. Zusätzlich kann man die Telluratome auch noch durch ihre Temperaturfaktoren unterscheiden. Die Atome der Punktlagen Te₃ und Te₄ führen eine kleine Temperaturbewegung aus; die Atome der Punktlagen Te₁ und Te₂ haben große Temperaturfaktoren.

Die erwähnte Auslenkung eines Teils der Telluratome aus der Ebene der 3⁶Netze ist für die Ausbildung dieses Strukturtyps notwendig, denn nur so entstehen die relativ wenig verzerrten Tetraeder. Lägen die Telluratome streng in der Ebene der 3⁶Netze, wären die Tetraeder zu stark verzerrt um über Flächen verknüpft zu werden.

B 3.3. Die Verteilung der Silberatome

In der rhomboedrischen Zelle gibt es 34 Tetraederlücken. Te₃ und Te₄, die Atome mit kleinem Temperaturfaktor, erzeugen zwei Tetraederlücken, von denen eine mit Germanium besetzt ist. Die zweite ist leer.

Die übrigen 32 Tetraeder kommen folgendermaßen zustande:

- 1 Tetraeder gebildet von einem Te₁ und drei Te₄
- 3 Tetraeder gebildet von einem Te₁, einem Te₃ und zwei Te₄
- 1 Tetraeder gebildet von einem Te₂ und drei Te₄
- 3 Tetraeder gebildet von einem Te₂, einem Te₃ und zwei Te₄
- 6 Tetraeder gebildet von einem Te₁, einem Te₂ und zwei Te₄
- 18 Tetraeder gebildet von einem Te₁, einem Te₂, einem Te₃ und einem Te₄.

Die Tetraeder, von denen einige stark verzerrt sind, (Näheres siehe Kapitel D 1:), bieten dem Silber eine fast verwirrend große Anzahl von besetzbaren Lücken. Es liegt jedoch keine statistische Gleichverteilung über alle möglichen Plätze vor.

Die Abbildungen 6, 7 und 8 enthalten jeweils kleine Ausschnitte der hexagonalen [001]-Projektion ($0.12 < z < 0.45$, $0.92 < z < 1.33$, $0.28 < z < 0.66$). Man erkennt deutlich, daß in den reguläreren Tetraedern, gebildet von drei Te4 und einem Te1 oder Te2, keine Silberatome sitzen. Auch in den Tetraedern, deren Eckpunkte zwei Te4, ein Te3 und ein Te1 oder Te2 sind, befindet sich kein Silberatom.

Alle Silberatome sind in den Tetraedern zu finden, die von den Telluratomen der Sechsecke der Kagomé-Netze und den jeweils in der Mitte darunter und darüber sitzenden Telluratomen gebildet werden. Diese sind größer und stärker verzerrt als die übrigen Tetraeder und setzen sich aus zwei Atomen mit kleinerem Temperaturfaktor (Te3 und/oder Te4) und zwei Atomen mit größerem Temperaturfaktor (Te1 und Te2) zusammen.

Die statistische Lage der Silberatome ist jedoch äußerst selten die Tetraedermitte. In vielen Fällen weichen sie in Richtung auf eine Tetraederfläche oder Tetraederkante aus. Die Koordinationszahl ändert sich damit von 4 über 3+1 nach 3 oder von 4 über 2+2 nach 2. Diese niedrigen Koordinationszahlen sind für die Strukturchemie des einwertigen Silbers charakteristisch. Es ist jedoch selten, daß alle Möglichkeiten (tetraedrische, trigonale und hantelförmige Umgebung) nebeneinander in einer Verbindung realisiert sind.

Die statistische Besetzung der Lücken mit Silberatomen bringt eine Reihe sehr kurzer Ag-Ag-Abstände mit sich. Man muß jedoch beachten, daß die gefundenen Besetzungszahlen der Punktlagen nur das statistische Mittel über den ganzen Kristall angeben. Über die physikalische Realität

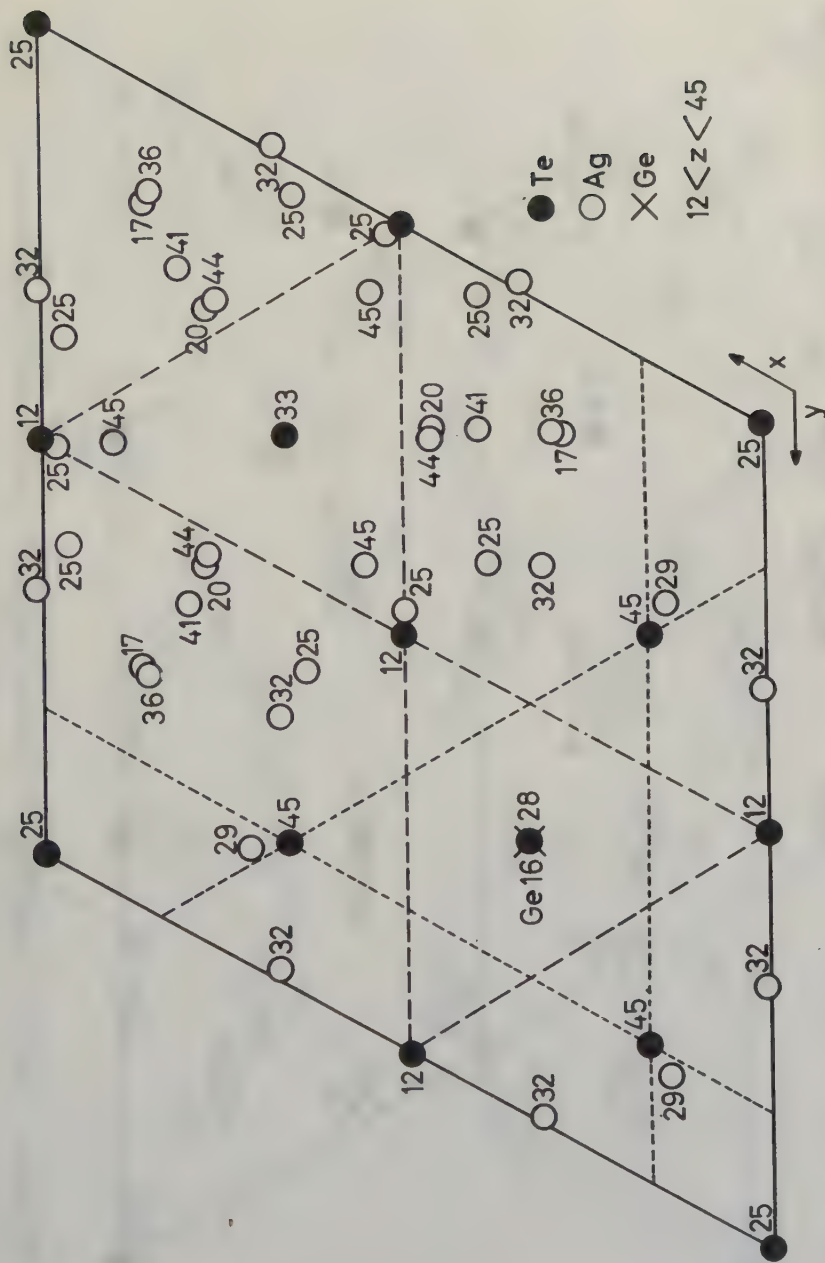


Abbildung 6 Ag_8GeTe_6 : Projektion der Elementarzelle auf die hexagonale (a,b)-Ebene

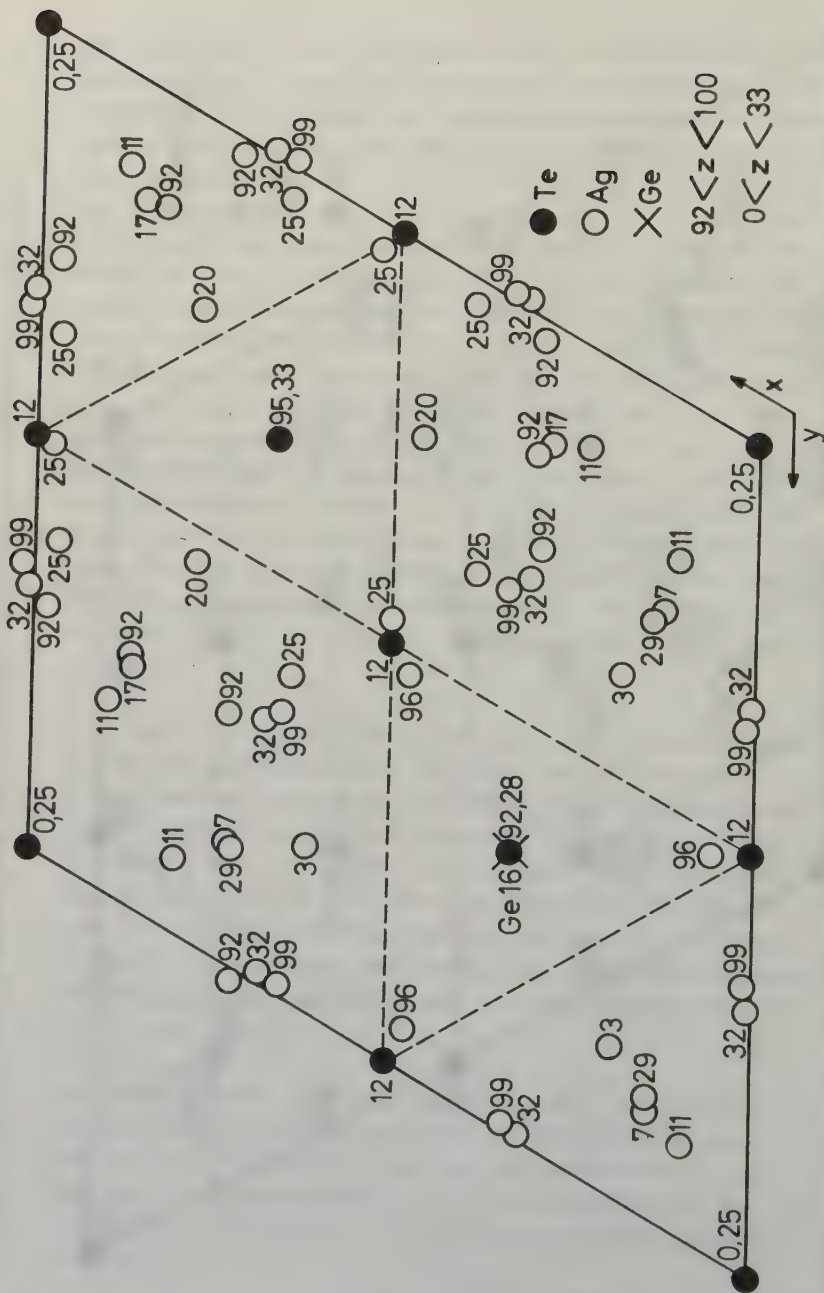


Abbildung 7 Ag_8GeTe_6 : Projektion der Elementarzelle auf die hexagonale (a,b)-Ebene

Abbildung 8 Ag_8GeTe_6 : Projektion der Elementarzelle auf die hexagonale (a,b)-Ebene

in der Zelle sagen sie nichts aus. Einen Hinweis gibt das gefundene Ionenleitvermögen, das auf die Existenz nicht-lokalisierter Silberionen hinweist. Man kann also annehmen, daß der röntgenographische Befund durch schnelle Platzwechselvorgänge im Silberteilgitter zustande kommt. Für diese werden in der Literatur vor allem zwei Mechanismen diskutiert: ein weitgehend ungeordnetes Fluktuieren ("geschmolzenes Silberteilgitter") oder eine Domänenstruktur mit schnell beweglichen Domänenwänden. Letztere würde bedeuten, daß innerhalb der Domänen nur "normale" Silber-Silber-Abstände auftreten. Legt man einen Abstand wie im Metall als kürzesten, echt auftretenden fest, (ca. $2.88 \text{ \AA}^{29,30}$), so können in einer Domäne z.B. folgende Kombinationen von Silber-Punktlagen vorkommen:

1)

Atom	k
Ag1	0.35
Ag3	0.35
Ag4	0.34
Ag12	0.13

2)

Atom	k
Ag1	0.35
Ag2	0.35
Ag3	0.35
Ag16	0.09

3)

Atom	k
Ag1	0.35
Ag2	0.35
Ag10	0.10

4)

Atom	k
Ag2	0.35
Ag3	0.35
Ag11	0.18

5)

Atom	k
Ag3	0.35
Ag11	0.18
Ag12	0.13

6)

Atom	k
Ag2	0.35
Ag7	0.18
Ag9	0.13

7)

Atom	k
Ag2	0.35
Ag9	0.13
Ag11	0.18

8)

Atom	k
Ag4	0.34
Ag5	0.06
Ag8	0.21

9)

Atom	k
Ag13	0.14
Ag18	0.04
Ag21	0.07
Ag3	0.35

10)	Atom	k
	Ag2	0.35
	Ag5	0.06
	Ag7	0.18

11)	Atom	k
	Ag5	0.06
	Ag6	0.13
	Ag7	0.18
	Ag8	0.21

12)	Atom	k
	Ag1	0.35
	Ag13	0.14
	Ag19	0.02
	Ag21	0.07

13)	Atom	k
	Ag1	0.35
	Ag10	0.10
	Ag12	0.13

14)	Atom	k
	Ag3	0.35
	Ag6	0.13
	Ag10	0.10

15)	Atom	k
	Ag2	0.35
	Ag9	0.13
	Ag10	0.10

16)	Atom	k
	Ag4	0.34
	Ag9	0.13
	Ag16	0.09
	Ag17	0.01

17)	Atom	k
	Ag3	0.35
	Ag15	0.04
	Ag16	0.09
	Ag18	0.04

18)	Atom	k
	Ag9	0.13
	Ag13	0.14
	Ag16	0.09
	Ag20	0.08

19)	Atom	k
	Ag6	0.13
	Ag7	0.18
	Ag9	0.13

20)	Atom	k
	Ag9	0.13
	Ag13	0.14
	Ag20	0.08
	Ag21	0.07

Eine weitergehende Klärung ist mit den derzeit zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln der Kristallographie nicht möglich.

B 3.4. Eine höhere Symmetrie?

Die vorstehende Diskussion zeigt, daß die Symmetrie des Anionengitters höher ist als die Gesamtsymmetrie. Durch eine geringfügige Verschiebung der Anionen resultiert kubische Symmetrie. Damit kann man die Elementarzelle auch allseits flächenzentriert mit $\alpha = 90^\circ$ aufstellen. Einen metrischen Vergleich der Aufstellungen gibt Tabelle 28.

Tabelle 28 Vergleich der kubischen, hexagonalen und rhomboedrischen Metrik für Ag_8GeTe_6 .

Symmetrie	rhomboedrisch R3	hexagonal R3	kubisch
Achsen und Winkel	$a = 8.176 \text{ \AA}$ $\alpha = 60.0^\circ$	$a = 8.176 \text{ \AA}$ $c = 20.03 \text{ \AA}$	$a = 11.563 \text{ \AA}$
Volumen	$V = 386.5 \text{ \AA}^3$	$V = 1159 \text{ \AA}^3$	$V = 1546 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro EZ	$Z = 1$	$Z = 3$	$Z = 4$

Eine Übertragung der rhomboedrischen Punktlagen in die kubische Raumgruppe $F\bar{4}3m$ ist bei Tellur und Germanium mit geringer Idealisierung der Parameter möglich. Die Parameter der Silberlagen weisen im Kubischen viel größere Abweichungen auf. Vor allem unterscheiden sich die Besetzungszahlen der rhomboedrischen Punktlagen erheblich (z.B. $\text{Ag}13 \text{ k} = 0.14$ und $\text{Ag}13' \text{ k} = 0.0$). In Tabelle 29 sind die Besetzungszahlen der rhomboedrischen Punktlagen und ihre Zusammenfassung zu kubischer Symmetrie angegeben (siehe auch Kapitel B 2.4.).

Kubische Symmetrie wurde vor Kurzem von Rysanek, Laruelle und Katty³¹⁾ für einen Ag_8GeTe_6 -Kristall gefunden. Sie leiteten aus Filmaufnahmen (300 Reflexe, davon 119 nach einer Korrektur für die endgültige Strukturrechnung verwendet) die Raumgruppe $F\bar{4}3m$ ($a = 11.566(2) \text{ \AA}$) ab. Bei der Betrachtung des Strukturvorschlags fällt vor allem auf, daß vier Telluratome auf eine 24-zählige Punktlage gesplittet wurden. Die Anordnung der

Tabelle 29 Besetzungszahlen der rhomboedrischen Punktlagen
und ihre Zusammenfassung zu kubischer Symmetrie

Atom	k	$F\bar{4}3m$		
Ag1	0.353			
Ag2	0.353			
Ag3	0.347	48h:	$x = 0.826,$	$z = 0.001$
Ag4	0.343			
Ag5	0.063			
Ag6	0.131	24g:	$x = 0.457$	
Ag7	0.185			
Ag8	0.208	24f:	$x = 0.224$	
Ag9	0.131			
Ag10	0.097			
Ag11	0.184	48h:	$x = 0.437,$	$z = 0.223$
Ag12	0.134			
Ag13	0.140			
Ag13'	0.000			
Ag14	0.043	48h:	$x = 0.599,$	$z = 0.331$
Ag15	0.087			
Ag16	0.087			
Ag17	0.013			
Ag18	0.044	48h:	$x = 0.422,$	$z = 0.812$
Ag19	0.023			
Ag20	0.080			
Ag21	0.072			
Ag22	0.016	48h:	$x = 0.652,$	$z = 0.917$
Ag23	0.023			

restlichen Telluratome stimmt mit der von mir gefundenen angenähert überein. Große Abweichungen treten auch bei den Silberpositionen auf. Eine Kontrollrechnung zeigte, daß gesplittete Telluratome in der rhomboedrischen Elementarzelle mit Sicherheit auszuschließen sind. Es ist noch nicht klar, worauf diese Diskrepanzen zurückzuführen sind. Die eigenen Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Verteilung der Silberatome von der thermischen Vorgeschichte der Kristalle abhängt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Rysanek, Laruelle und Katty gemacht. Es ist allerdings schwer vorstellbar, daß eine unterschiedliche Silberverteilung zu einer Splittung von Telluratomen führt.

C Die Ag_8MX_6 -Verbindungen

C 1. Allgemeines

Die Ag_8MX_6 -Verbindungen wurden von Hahn¹⁵⁾ und Gorochov¹⁶⁾ synthetisiert. Sie erhielten mikrokristalline Substanzen, bestimmten daraus die kristallographischen Daten und stellten mehrere polymorphe Umwandlungen fest. Diese werden in Kapitel D 2. behandelt. Die Angaben in Tabelle 30 beziehen sich immer auf die bei Raumtemperatur stabile Phase.

Tabelle 30 Kristallographische Daten nach Hahn, Gorochov und Hiller¹¹⁾

Ag_8MX_6	Dichte [g/cm^3]	Schmp. [$^{\circ}\text{C}$]	Kristallsystem und Raumgruppe	
			nach Hahn kubisch	nach Gorochov kubisch
Ag_8GeTe_6	7.22	645		$a=11.57 \text{ \AA}$
Ag_8SiTe_6	7.23	870		$a=11.51 \text{ \AA}$
Ag_8SnSe_6	7.01	735	$a=10.96 \text{ \AA}$	$a=11.07 \text{ \AA}$
Ag_8GeSe_6	7.07	902	$a=10.91 \text{ \AA}$	$a=10.95 \text{ \AA}$
Ag_8SiSe_6	6.95	930	$a=10.86 \text{ \AA}$	$a=10.87 \text{ \AA}$
Ag_8SnS_6	6.28	839	$a=21.43 \text{ \AA}$	
Ag_8GeS_6	6.21	955	$a=21.19 \text{ \AA}$	
Ag_8SiS_6	5.99	940	$a=21.00 \text{ \AA}$	
Ag_8GeS_6	5.98			

natürlich nach Hiller: rhombisch $a=14.93$, $b=12.22$, $c=6.81$ oder
kubisch $a=13.64$, $Z=8$.

Die eigenen Untersuchungen führten vor allem bei den kristallographischen Daten zu abweichenden Ergebnissen.

Alle Verbindungen wurden aus den Elementen bei hohen Temperaturen hergestellt. Auf Einzelheiten wird in Kapitel E 1. eingegangen. Die Kristallisierfreudigkeit war bei den einzelnen Verbindungen verschieden. In manchen Ampullen traten schon nach einigen Tagen Kristalle auf, andere mußten wochenlang

getempert werden. Je höher der Schmelzpunkt liegt, desto schlechter kristallisiert die Verbindung. Die erhaltenen Einkristalle sind dunkel, fast schwarz und unterschiedlich glänzend. Sie treten in keiner ausgeprägten Kristallform auf, haben aber immer sehr viele Flächen unterschiedlicher Geometrie. Relativ häufig sind Dreiecke und Ansätze zu Fünfecken. Die gut ausgebildeten Flächen und Kanten entsprechen jedoch nicht den Achsen der gefundenen Kristallsysteme. Oft wächst eine Fläche oder Kante entlang der Flächendiagonale oder Raumdiagonale oder entlang der Achse des in der älteren Literatur angegebenen kubischen Systems. Das Justieren der Kristalle und das Auffinden der höchsten Symmetrie bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Die aus Weißenberg- und Precessionaufnahmen erhaltenen Identitätsperioden stehen im Verhältnis $\sqrt{2}$ oder $\sqrt{3}$ zueinander, die Pseudosymmetrie ist sehr hoch und die wahre Symmetrie ist auch in Aufnahmen höherer Schichten nur schwer zu erkennen. Sehr häufig fand man Winkel von 70° oder 110° (Winkel zwischen kubischen Raumdiagonalen) und eine pseudotrigonale Symmetrie.

Oft wurden auch Zwillingsbildungen und orientierte Verwachsungen beobachtet. Meist waren sie als solche zu erkennen, da auf Einkristallaufnahmen dann Reflexe aufspalten oder Satelliten in der Nähe des Reflexes auftauchten. Die Umwandlungspunkte einiger Verbindungen liegen außerdem so tief, daß beim Pulverisieren oder wenn man sie längere Zeit dem Röntgenlicht aussetzt, Übergänge in die bei höheren Temperaturen stabile Phase möglich wären. Es könnte aber auch eine metastabile Hochtemperaturphase durch diese Energiezufuhr sich in die stabile Tieftemperaturphase umwandeln. Da die Phasen sich metrisch praktisch nicht unterscheiden, fallen Reflexe beider Phasen in den Einkristallaufnahmen übereinander und verfälschen die gemessene Intensität. Die hohen Pseudosymmetrien erschwerten auch die Raumgruppenbestimmung an Einkristallen.

Wegen aller dieser auftretenden Schwierigkeiten wurde auf die vollständige Indizierung der hochaufgelösten Guinierdiagramme besonderer Wert gelegt. Aus ihnen resultierten wesentlich genauere Werte für die Metrik der Elementarzellen als aus den Einkristallaufnahmen. Damit war zugleich die höchstmögliche Symmetrie festgelegt.

Die in diesem Abschnitt folgenden Strukturuntersuchungen sind alle nicht abgeschlossen. Nur in drei Fällen konnte überhaupt ein vollständiger Datensatz von Intensitäten am automatischen Diffraktometer erhalten werden. Wegen Überlastung bzw. Ausfall des Geräts (AED, Siemens, Uni München) konnten die restlichen Verbindungen erst gar nicht vermessen werden. Soweit wegen der oben dargelegten Schwierigkeiten möglich, wurden die Verbindungen Ag_8SnS_6 und Ag_8SiS_6 mit Pulver- und Einkristallfilmaufnahmen charakterisiert.

Eine Eigenheit aller Ag_8MX_6 Verbindungen ist, daß sie nur im niedrigen Winkelbereich gut streuen. Bei höheren Beugungswinkeln (ab $\theta \approx 25^\circ$, Mo-Strahlung) ist keine merkliche Streuintensität mehr zu finden.

Mit den zur Verfügung stehenden Daten war nach der genauen Parameterbestimmung des Anionengitters an eine Lokalisierung des statistisch verteilten Silbers nicht zu denken. Die Verbindungen sind hier in fallender Raumgruppensymmetrie geordnet.

C 2. Ag_8SiSe_6

C 2.1. Aufnahmemethoden und Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe

Dargestellt wurde die Verbindung bei hohen Temperaturen wie in Kapitel E 1.1. angegeben; schon nach wenigen Tagen Temperaturzeit bei 800°C hatten sich gut ausgebildete Einkristalle ge-

bildet. Sie sind kaum verwachsen, zeigen sehr schöne Flächen. Ag_8SiSe_6 ist überhaupt die am besten kristallisierende Substanz der Reihe Ag_8MX_6 . Für das Guinierdiagramm wurden sowohl Kristalle zerrieben, als auch der nichteinkristalline Regulus zur Aufnahme verwendet. Beide Diagramme waren identisch. Die Verbindung besitzt zwei polymorphe Umwandlungspunkte, die unter normalen Arbeitsbedingungen möglicherweise erreicht werden können, nämlich bei 10°C und 40°C .

Wie sich später an Einkristallen zeigte, sind diese tetragonal mit $a=7.706 \text{ \AA}$, $c=11.014 \text{ \AA}$. Alle Guinieraufnahmen ließen sich aber nur orthorhombisch mit verdoppelter a- und b-Achse vollständig indizieren (F 4., Tabelle 48).

Die Achsen sind:

$$\begin{aligned} a &= 15.419(10) \text{ \AA} \\ b &= 15.494(10) \text{ \AA} \\ c &= 11.038(7) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Man muß daher annehmen, daß die Hochtemperaturform der Einkristalle bei Raumtemperatur metastabil ist und sich beim Zerreiben in die orthorhombische Form umwandelt. Daß dabei noch Kristallite der tetragonalen Modifikation vorhanden sein können, ist nicht auszuschließen, weil die Reflexe der beiden Phasen aufeinanderfallen und nur einige starke Reflexe etwas breit sind.

Die Einkristalle haben gut ausgebildete Flächen und Kanten entlang der kubischen Pseudosymmetrie. Über Filmaufnahmen wurde die Symmetrie ermittelt. Dabei fand man in den Weißenberg- und Precessionaufnahmen drei zueinander senkrechte Achsen mit $a=7.70 \text{ \AA}$, $b=7.70 \text{ \AA}$, $c=11.02 \text{ \AA}$. Die Zelle schien tetragonal zu sein, doch konnte nur mit den Filmaufnahmen eine Spiegelebene nicht sicher bestimmt werden, da Abweichungen in den Intensitäten zu beobachten waren. Sollten die Abweichungen reell und die fragliche Spiegelebene nicht vorhanden sein, so gälte: $F(hkl) \neq F(\bar{h}kl)$ und $F(\bar{h}kl) \neq F(khl)$. Es bliebe unter dieser Voraussetzung nur noch eine monokline Symmetrie übrig. Da eine monoklin innenzentrierte Zelle nicht den Konventionen entspricht, müßte die Zelle anders aufgestellt werden.

Mit Hilfe der Matrix $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix}$

läßt sich die tetragonele Elementarzelle in eine monoklin C-zentrierte überführen mit

$$\begin{aligned} a_m &= \sqrt{a_0^2 + c_0^2} = 13.4 \text{ \AA} \\ b_m &= -b = 7.7 \text{ \AA} & \beta = 124.9^\circ \\ c_m &= -a = 7.7 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Als mögliche Raumgruppen stehen C2, Cm oder C2/m zur Verfügung. Auch wenn die Symmetrie der Verbindung nur monoklin sein sollte, so müßten sich große Teile des Atomgitters mit tetragonaler Symmetrie beschreiben lassen, da sonst keine so gute Übereinstimmung in der Metrik und in der Intensitätsverteilung möglich wäre.

Ein kleiner Einkristall mit den Abmessungen von ungefähr 0.3 x 0.6 x 0.7 mm wurde am Einkristalldiffraktometer (AED, Siemens) vermessen. Die tetragonale Metrik der Filmaufnahmen wurde bestätigt: $a=7.706(4) \text{ \AA}$, $c=11.014(3) \text{ \AA}$.

Von den ca. 5000 ohne Auslöschungsregel vermessenen Reflexen hatten Reflexe der Bedingung $(h+k+l = 2n+1)$ ein Verhältnis von Intensität zu Untergrund von 1.0 ± 0.03 , sodaß im Gitter nur Reflexe der Bedingung $(h+k+l = 2n)$ vorkamen. Zusätzliche Auslöschungen wurden nicht beobachtet.

Die drei Spiegelebenen wurden überprüft. Dabei wichen Reflexe, die die fragliche Symmetrie bildeten nur 5 % (Meßfehler) voneinander ab. Die Strukturrechnung verwendet 661 unabhängige Reflexe mit einem IUP-Wert (siehe E 2.4.) kleiner 0.7. Eine statistische Analyse der normalisierten Strukturfaktoren machte eine nichtzentrosymmetrische Raumgruppe wahrscheinlich. Von den nach Laue-Symmetrie und Auslöschungsbedingung möglichen Raumgruppen $I422$, $I\bar{4}m2$, $I4mm$ und $I4/mmm$ konnte damit die letzte-re ausgeschlossen werden. Von den verbleibenden wurde $I\bar{4}m2$ verwendet; eine Raumgruppe, die bereits bei der Strukturbestimmung von Ag_8GeTe_6 diskutiert wurde.

C 2.2. Herleitung der Se- und Si-Parameter

Die hkl-Werte der Reflexe mit großen E-Faktoren waren nur über 4 der möglichen 8 Paritätsgruppen verteilt, was auf eine hohe Pseudosymmetrie hinweist. Eine Lösung der Struktur mit Direkten Methoden wurde zwar versucht, war aber nicht möglich, da nur die Paritätsgruppen ggg, uug, ugu und guu vertreten waren und man daher bei der hohen Symmetrie keine drei unabhängigen Startreflexe für die symbolische Additions-prozedur erhielt.

Es blieb also nur der Weg über die Pattersonsynthese. Mit der experimentellen Dichte $\rho = 6.95 \text{ g/cm}^3$ (Literatur^{16,17}):

$= 6.95 \text{ g/cm}^3$) errechnete man zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es waren daher 16 Ag-, 2 Si- und 12 Se-Atome zu lokalisieren. In der Raumgruppe $I\bar{4}m2$ stehen spezielle 2-, 4- und 8-zählige und die allgemeine 16-zählige Punktlage zur Verfügung. Eine dreidimensionale Pattersonsynthese zeigte verschiedene Gruppen von Peakhöhen (Tabelle 31).

Die Pattersonhöhen für Ag_8SiSe_6 , die den Elektronenzahlenprodukten proportional sind, wurden über das Maximum am Koordinatenursprung skaliert.

Mit $H_{(000)} = (16 \times 47^2 + 2 \times 14^2 + 12 \times 34^2) = 49608$ ergibt sich ein Skalierungsfaktor

$$K = \frac{H_{(000)}^{\text{beob.}}}{H_{(000)}^{\text{ber.}}} = \frac{1000}{49608} = 0.0202.$$

Die Elektronenzahlenprodukte für neutrale Atome und die normierten Höhen sind:

atomarer Vektor	Elektronenzahlenprodukt	normierte Höhe
Ag-Ag	$47 \times 47 = 2209$	44
Si-Si	$14 \times 14 = 196$	4
Se-Se	$34 \times 34 = 1156$	23
Ag-Si	$47 \times 14 = 658$	13
Ag-Se	$47 \times 34 = 1598$	32
Si-Se	$14 \times 34 = 476$	10

Tabelle 31 Ag_8SiSe_6 : Maxima der dreidimensionalen Patterson-synthese in der asymmetrischen Einheit der EZ
Vektoren

Nr.	relative Höhe	u	v	w	Betrag [$\text{\AA}$]
1	999	0.00	0.00	0.00	0.00
2	999	0.50	0.50	0.50	7.75
3	294	0.25	0.25	0.25	3.87
4	293	0.00	0.50	0.00	3.85
5	293	0.50	0.00	0.00	3.85
6	293	0.00	0.50	0.50	6.72
7	293	0.50	0.00	0.50	6.72
8	100	0.20	0.00	0.40	4.67
9	100	0.00	0.20	0.40	4.67
10	100	0.30	0.50	0.10	4.63
11	100	0.50	0.30	0.10	4.63
12	73	0.26	0.00	0.14	2.53
13	73	0.00	0.26	0.14	2.53
14	73	0.24	0.50	0.36	5.83
15	73	0.50	0.24	0.36	5.83
16	70	0.25	0.50	0.15	4.61
17	70	0.50	0.25	0.15	4.61

Da nur 2 Si- und 12 Se-Atome vorhanden sind, müssen sie auf spezielle Punktlagen verteilt sein. Sitzen aber Atome in einer Spiegelebene oder in einer Drehachse, so fallen die Pattersonvektoren zusammen. Als höchster Einzelpeak dürfte ein Ag-Ag-Peak mit Höhe 44 auftreten; die höchsten Patterson-maxima haben Werte von 294 bzw. 100. An diesen Stellen addieren sich also mehrere Vektoren und es läßt sich noch nicht sagen, aus welchen Vektoren diese Maxima gebildet werden. Auffällig ist, daß keine Peaks der Höhe um 40 in der Pattersonfunktion auftreten. Alle niedrigeren liegen um 30, was einem Ag-Se-Vektor entspricht und zusätzlich durch den Betrag, der zwischen 2.2 $\text{\AA}$ und 2.7 $\text{\AA}$ schwankt, bestätigt wird.

Die Ag-Ag-Vektoren könnten entweder in den hohen Maxima zusammenfallen oder die Elektronendichte der Ag-Ionen ist so diffus, daß ihre Vektoren mit dem Untergrund verschmieren. Nur bei scharf abgegrenzter Elektronendichte kann die Pattersonsynthese eindeutige Maxima ergeben. Der Streubeitrag des Si-Si-Vektors, der nur einmal vorkommt, ist so gering, daß kein eigenes Maximum zu erwarten ist.

Die Se-Atome können drei Punktlagenkombinationen besetzen:

- a) eine 8-zählige und eine 4-zählige Punktlage
- b) eine 8-zählige und zwei 2-zählige Punktlagen
- c) zwei 4-zählige und zwei 2-zählige Punktlagen.

Für die speziellen Punktlagen ergeben sich (außer der Translationssymmetrie $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) folgende Interkombinationen:

für 8i: $2x, 0, 0; 0, 2x, 0; x, x, 2z;$

für 8h: $2x, 0, 0; 0, 2x, 0; 2x, 2x, 0;$

für 8g: $2x, 0, 0; 0, 2x, 0; 2x, 2x, 0;$

für 4f: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2z;$

für 4e: $0, 0, 2z;$

Für jede der 8-zähligen Punktlagen muß die w-Komponente im Vektor (u, v, w) mindestens zweimal Null sein. In der Pattersonsynthese findet man nur $(0, \frac{1}{2}, 0)$ und $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ für die Interkombinationsvektoren $(0, 2x, 0)$, bzw. $(2x, 0, 0)$. Ein Peak mit den Koordinaten $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ - den Punktlagen 8h und 8g entsprechend - erscheint nicht.

Für den Vektor $(x, x, 2z)$ der Punktlage 8i kann man die Pattersonmaxima $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ bzw. $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ heranziehen. Eine Kombination mit 4-zähligen Punktlagen scheidet aus, da für $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2z)$ und $(0, 0, 2z)$ keine 2z verschieden von Null vorhanden sind.

Es kommt nur die Punktlagenkombination b): eine 8i- und zwei 2-zählige Punktlagen für die Se-Atome in Frage. Aus der Interkombination $(x, x, 2z)$ der 8i-Lage erhält man mit den Pattersonmaxima $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ bzw. $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ einen z-Parameter von $\frac{1}{8}$ oder $\frac{3}{8}, \frac{5}{8}$ oder $\frac{7}{8}$. Alle vier Möglichkeiten von z sind

gleichwertig, solange sie nicht mit einer anderen Punktlage kombiniert werden, da sie durch einfache Translation ineinander überführt werden können.

Man wählt also willkürlich $x=\frac{1}{4}$, $z=\frac{1}{8}$.

In Kombination dazu ist eine 4-zählige Punktlage nicht möglich, da für die Interkombination $(0, 0, 2z)$ keine Maxima mit w-Parameter verschieden von Null vorhanden sind, und ein 2z-Parameter gleich Null zu den 2-zähligen Punktlagen führt.

Von den vier 2-zähligen Punktlagen sind nur 2a $(0, 0, 0)$ und 2d $(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ oder 2b $(0, 0, \frac{1}{2})$ und 2c $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ gleichzeitig für Se-Atome möglich, da jede andere Kombination zu nicht beobachteten Pattersonvektoren führt. Die Se-Abstände innerhalb der Punktlage 8i: x, 0, z ($x = 0.25$, $z = 0.125$) betragen $3.85 \text{ \AA}$. Der Abstandsvektor zu Atomen der Punktlage 2a beträgt $2.4 \text{ \AA}$, der zu denen von 2b $4.6 \text{ \AA}$. In Ergänzung dazu bietet sich nur die Punktlage 2c an, die auch die selben Vektorbeträge ergibt ($4.6 \text{ \AA}$). Alle Vektoren werden durch die Pattersonfunktion bestätigt.

Damit ergibt sich für das Anionengitter:

8 Se auf 8i mit $x = 0.25$, $z = 0.125$

2 Se auf 2b

2 Se auf 2c.

Für die zwei Si-Atome bleibt entweder die Punktlage 2a oder 2d. Sie erzeugen mit 2b bzw. 2c zwar Vektoren von $(0, 0, \frac{1}{2})$, die in der Pattersonfunktion nicht erscheinen, doch erwartet man ja vom Silicium wegen seiner Elektronenzahl einen viel geringeren Streubeitrag, sodaß der erwartete Peak im Untergrund verschwinden könnte. Wählt man die Punktlage 2a, so gibt man dem Silicium eine tetraedrische Umgebung mit vier Se-Atomen im Abstand von ca $2.4 \text{ \AA}$.

C 2.3. Verfeinerung der Parameter

Die freien Parameter der vier Punktlagen wurden in drei least-squares-Zyklen verfeinert. Obwohl erst 40 % des Streuvermögens damit festgelegt waren, erhielt man einen R-Wert von 0.402. Eine Differenzfouriersynthese mit allen Si- und Se-Atomen zeigte neue Maxima; doch ließen sie sich nicht alle mit hohen Pattersonvektoren korrelieren, wie man es für die schweren Ag-Atome erwartete. Die neuen Maxima hatten untereinander kurze Abstände (um 2.5 Å). So kurze Abstände wurden bisher für vollbesetzte Ag-Atomlagen nicht beobachtet, so daß auch hier der Schluß nahe liegt, daß die Ag-Atome statistisch über die Zelle verteilt sind. Das wäre auch ein Grund, warum in der Pattersonsynthese keine Peaks vorhanden sind, die man Ag-Ag-Vektoren zuordnen kann.

Tabelle 32 gibt die Kristalldaten von Ag_8SiSe_6 und die Si- und Se-Punktlagen.

Tabelle 32 Ag_8SiSe_6 : Kristalldaten und Si- und Se-Punktlagen

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}m2$
Achsen	$a = 7.706(3) \text{ Å}$ $c = 11.014(3) \text{ Å}$
Volumen der EZ	$V = 654.0 \text{ Å}^3$
Formeleinheiten/EZ	$Z = 2$
Dichte (exp.)	$\rho = 6.95 \text{ g/cm}^3$
Besetzte Punktlagen:	
2 Si in 2a	
2 Se in 2b	
2 Se in 2c	
8 Se in 8i mit $x = 0.2535$, $z = 0.1257$.	

C 3. Ag₈GeSe₆

C 3.1. Aufnahmemethoden und Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe

Die Verbindung wurde aus den Elementen dargestellt (Kap. E 1.1.). Es ist eine laut Guinierdiagramm einheitliche, schwarze Substanz. Nach vierwöchigem Tempern bei 800°C waren viele große und sehr wenig kleine Kristalle entstanden. Sie wurden zerrieben, die Guinieraufnahme zeigte im Bereich von $\theta = 6^\circ - 29^\circ$ 45 Linien, die orthorhombisch mit den Achsen

$$a = 7.742(3) \text{ \AA},$$

$$b = 7.852(3) \text{ \AA},$$

$$c = 10.925(5) \text{ \AA}$$

indiziert werden konnten (F 5. Tabelle 49).

Die Kristalle sind schwarz, metallisch glänzend und werden von vielen unregelmäßigen Flächen und von Dreiecken begrenzt. Häufig sind sie deutlich sichtbar verwachsen. Für Orientierungsaufnahmen an der Weissenberg- und Precession-Kamera wurde ein kleiner recht regelmäßiger Kristall gewählt. Auf Filmaufnahmen der nullten Schicht findet man kubische Symmetrie, die aber in höheren Schichtlinien verschwindet.

Der Einkristall zeigte die oben angegebene Metrik und man fand nur die systematische Auslöschung: $0\ k\ l$ nur vorhanden für $k + l = 2n$. Damit erhielt man als kondensiertes Symbol für die Raumgruppe Pn^{**} .

Aus den Filmaufnahmen ging nicht eindeutig hervor, ob senkrecht zur b-Achse eine Spiegelebene liegt, da einige Intensitäten stark abwichen. Beim Fehlen der Spiegelebene könnte das System monoklin mit orthorhombischer Metrik sein. Es stünden dann nur die monoklinen Raumgruppen $P2_1$ oder $P2_1/m$ zur Verfügung. Um die Realität der Spiegelebene festzustellen, wurde der Kristall am automatischen Diffraktometer (AED, Siemens) vermessen. Die vorher gefundene Auslöschungsbedingung wurde bestätigt. Von den 2222 Reflexen blieben nach Mittelung über

symmetriegleiche in den Raumgruppen $P2_1/m$ 2129, in $Pnm2_1$ 1172 unabhängige Reflexe mit einer durchschnittlichen Abweichung der Strukturaktoren von 7 % bzw. 12 %. Bei der Mittelung über symmetriegleiche Strukturaktoren trat in $P2_1/m$, das nur eine Spiegelebene besitzt, bereits ein Fehler von 7 % auf. Man konnte daher die Laue-Symmetrie mmm (12 % Fehler) als gesichert annehmen, da auch Friedel-Paare in den Intensitäten stark schwankten. Diese relativ großen Fehler sind auf Absorption bzw. Unregelmäßigkeiten des Kristalls zurückzuführen.

Mit $Pn\star\star$ sind folgende Raumgruppen möglich:

- $Pnmm$ ($Pm\bar{m}n$),
- $Pnm2_1$ ($Pmn2_1$) und
- $Pn2_1m$ ($Pmn2_1$).

Baut man von $I\bar{4}m2$ ausgehend die Symmetrie zuerst translationsgleich, dann klassengleich ab (siehe Kapitel D 1.), so erhält man $Pnm2_1$ als maximale Untergruppe. Deswegen wurde zur Beschreibung die Aufstellung $Pnm2_1$ beibehalten.

C 3.2. Direkte Methoden

Wegen der erwähnten Schwierigkeiten bei der Symmetriefestlegung wurde die monokline Raumgruppe $P2_1/m$ gewählt, um nicht durch eine zu hohe vorgegebene Symmetrie die automatische Bestimmung der Phasen*) ungünstig zu beeinflussen. Auch ein "black-box"-Verfahren wurde wegen der hohen Pseudosymmetrie nicht angewandt. Zur Festlegung des Ursprungs dienten die Reflexe:

Nr.	h	k	l	
1	0	3	7	g u u
2	3	2	1	u g u
3	1	2	6	u g g
$\Sigma h, \Sigma k, \Sigma l:$	4	7	14	g u g

*Modifiziertes MULTAN-Verfahren im Programmsystem von G.Sheldrick.

Auf diese Reflexe aufbauend, wurde ein großer Teil der Phasen bestimmt. Die anschließend gerechnete E-Map war sehr gut aufgelöst, enthielt aber bedeutend mehr Atome als in der Zelle vorhanden sind. Sie ergaben Abstandsvektoren, die in der Pattersonrechnung nicht erschienen. Rechnungen mit diesem Modell ergaben $\bar{R}$ -Werte von 0.60 bis 0.65.

Eine Strukturaufklärung mit Direkten Methoden zur Phasenbestimmung war also nicht möglich.

C 3.3. Bestimmung Se- und Ge-Parameter

Da sich wegen der stark abweichenden Intensitäten keine Raumgruppe eindeutig festlegen ließ, wurde zunächst das System als orthorhombisch angesehen. Sollte die Symmetrie nur monoklin sein, so müßte sich ein Großteil der Atome mit guter Näherung in der Raumgruppe Pnm_2 beschreiben lassen.

Die experimentelle Dichte beträgt 7.07 g/cm^3 . Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle; das sind 16 Silber-, 2 Germanium- und 12 Selenatome. In der Pattersonrechnung ist mit folgenden Elektronenprodukten für die interatomaren Vektoren zu rechnen:

atomarer Vektor	Produkt der	
	Elektronenzahlen	normierte Höhe
Ag-Ag	$47 \times 47 = 2209$	43
Ge-Ge	$32 \times 32 = 1024$	20
Se-Se	$34 \times 34 = 1156$	22
Ag-Ge	$47 \times 32 = 1504$	29
Ag-Se	$47 \times 34 = 1598$	31
Ge-Se	$32 \times 34 = 1088$	21

Zur Skalierung diene wieder der Peak am Koordinatenursprung:

$$H_{(000)} = 16 \times 47^2 + 2 \times 32^2 + 12 \times 34^2 = 51264.$$

Daraus ergibt sich $K = \frac{H(000)_{\text{beob.}}}{H(000)_{\text{ber.}}} = \frac{1000}{51264} = 0.0195$.

Der Ag-Ag-Vektor sollte sich in seiner Höhe und Häufigkeit deutlich von den anderen Pattersonvektoren abheben, während Vektoren zwischen Germanium- und Selenatomen wegen der annähernd gleichen Elektronenzahlen nur durch die Beträge zu unterscheiden wären. Der einzelne Ag-Se-Vektor sollte eine normierte Höhe von 31 haben.

Die Maxima der dreidimensionalen Pattersonsynthese in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle sind in Tabelle 33 gelistet. Wegen der geringen Höhenunterschiede der Peaks ist eine eindeutige Zuordnung der Vektoren sehr schwierig.

Die Interkombinationen in der Raumgruppe $Pn\bar{m}2_1$ sind:

$$0,2y,0; 2x,\frac{1}{2}-2y,\frac{1}{2}; 2x,\frac{1}{2}+2y,\frac{1}{2}; 2x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}.$$

Da sich der letzte Vektor $(2x,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ direkt aus der Symmetrie $Pn (\cong \bar{x},\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+z)$ der beobachteten Auslöschung herleitet, wurden zuerst aus den Maxima der Geraden $(2x,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ des Pattersonraumes Werte für den x-Parameter abgeleitet.

Aus den Maxima für $2x = 0,0.25, 0.50, 0.75$ erhielt man für x : $0.0, 0.50, 0.12, 0.62, 0.25, 0.75, 0.37$ und 0.87 . Zur Bestimmung der y-Parameter konnte man aus der Geraden $(0,2y,0)$ des Pattersonraumes für $2y$ die Werte $0.0, 0.50, 0.40, 0.60$ entnehmen. Damit erhielt man für y : $0.0, 0.50, 0.25, 0.75, 0.20, 0.70, 0.30$ und 0.80 .

Der z-Parameter ist frei wählbar. Nun wurden Kombinationen von x, y und z gesucht, deren Abstandsvektoren in der Pattersonsynthese erschienen. Zum Ausgangstriplet $(0.25, 0.25, 0.38)$ wurde ein zweites $(0.75, 0.0, 0.25)$ und ein drittes $(0.0, 0.0, 0.62)$ dazugenommen.

Alle ihre Vektoren untereinander erscheinen in der Pattersonrechnung; zwar nicht mit gleicher Höhe, aber zu den bereits gefundenen Abstandsvektoren könnten sich noch weitere dazugaddieren.

Tabelle 33 Ag_8GeSe_6 : Maxima der dreidimensionalen Patterson-synthese

Nr.	relative Höhe	Vektoren			Betrag [Å]
		u	v	w	
1	999	0.00	0.00	0.00	0.000
2	346	0.50	0.50	0.50	7.761
3	207	0.00	0.50	0.00	3.926
4	173	0.00	0.50	0.50	6.727
5	143	0.25	0.25	0.25	3.880
6	139	0.00	0.40	0.00	3.141
7	122	0.50	0.00	0.00	3.871
8	122	0.50	0.00	0.50	6.695
9	96	0.25	0.50	0.36	5.884
10	96	0.35	0.50	0.09	4.870
11	87	0.50	0.25	0.10	4.476
12	83	0.50	0.24	0.38	6.487
13	82	0.26	0.00	0.14	2.528
14	82	0.24	0.50	0.50	6.979
15	80	0.00	0.25	0.12	2.360
16	66	0.02	0.24	0.39	4.661
17	58	0.30	0.50	0.13	4.777
18	57	0.12	0.20	0.20	2.847
19	55	0.20	0.00	0.38	4.431
20	53	0.50	0.00	0.25	4.737
21	49	0.03	0.30	0.00	2.367
22	49	0.40	0.29	0.35	5.422
23	48	0.10	0.20	0.21	2.886
24	47	0.40	0.00	0.40	5.356
25	44	0.05	0.50	0.24	4.737
26	40	0.35	0.32	0.00	3.695
27	40	0.40	0.29	0.15	4.179
28	40	0.50	0.50	0.25	6.153
29	38	0.15	0.30	0.27	3.949
30	36	0.10	0.20	0.36	4.305
31	29	0.10	0.05	0.24	2.762

Die Wahl dieser drei Punktlagen wurde über eine Fourier- und Differenzfouriersynthese bestätigt. Gleichzeitig konnten dieser zusätzlich neue Tripel entnommen werden. Durch die hohe Pseudosymmetrie erschienen in der Fouriersynthese aber auch Peaks, die nicht durch Pattersonvektoren abgedeckt waren. So erhielt man in Pnm₂, folgende Punktlagen für die Selen- und Germaniumatome:

Atom		x	y	z
Se1	in 4b	0.25	0.25	0.38
Se2	in 2a	0.75	0.00	0.25
Se3	in 2a	0.00	0.00	0.62
Se4	in 2a	0.25	0.00	0.00
Se5	in 2a	0.50	0.00	0.62
Ge	in 2a	0.25	0.00	0.50

C 3.4. Die statistische Verteilung der Silberatome

Nach der Festlegung des Anionengitters blieben in der Pattersonfunktion noch viele Vektoren übrig, die alle von Kombinationen mit Ag-Atomen herrühren sollten. Von den höheren Maxima sind die beiden Vektoren (0.0, 0.25, 0.12) und (0.26, 0.0, 0.14) wegen ihres Betrages von 2.4 Å und 2.5 Å eindeutig Ag-Se-Abständen zuzuordnen. Deswegen wurde versucht, durch Addition dieser Vektoren zu den Se-Lagen zu Punktlagen für die Ag-Atome zu gelangen. Die Einführung und Verfeinerung solcher vollbesetzter Punktlagen verschlechterte meist den R-Wert und es konnten damit nicht alle in der Pattersonsynthese vorkommenden niedrigen Maxima erklärt werden.

Auf Grund der sehr vielen niedrigen Maxima, die nach Lokalisierung der Se-Atome in der Patterson noch vorhanden sind, kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Die verbleibenden Maxima sind Vektoren aus Kombinationen der Silberatome zuzuordnen.
2. Da die Höhe eines einzelnen Ag-Ag-Vektors in der Pattersonfunktion ca. 40 betragen sollte, lassen sich diese Maxima nicht durch je einen Ag-Ag-Vektor erklären.
3. Da man für Ag-Atome eine Koordination durch Selenatome im Abstand von 2.2 bis 2.6 Å erwartet und nur sehr wenige Vektoren dieses Betrages auch in der Höhe dem erwarteten Wert für Ag-Se-Vektoren entsprechen, kann man folgern, daß auch Maxima geringerer Höhe als 40 Ag-Ag-Vektoren sind und demnach die Ag-Lagen nicht vollbesetzt sind.
4. Zur Beschreibung des Silbers braucht man mehr als vier 4-zählige Punktlagen; d.h. es ist nur durch ein statistisches Modell zu erfassen. Aus welchem Grund eine statistische Beschreibung gewählt werden muß, kann bis jetzt nicht eindeutig bestimmt werden.

Mehrere Arten der statistischen Verteilung der Silberatome ergaben bei der Verfeinerung jedoch bestenfalls R-Werte von 0.37. In Tabelle 34 sind die beobachteten Kristalldaten zusammengefaßt.

Tabelle 34 Ag_8GeSe_6 : Kristalldaten und Ge- und Se-Punktlagen

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Pnm}2_1$
Achsen	$a = 7.742(3) \text{ Å}$
	$b = 7.852(3) \text{ Å}$
	$c = 10.925(5) \text{ Å}$
Volumen der EZ	$V = 664.1 \text{ Å}^3$
Formeleinheiten/EZ	$Z = 2$
Dichte (exp.)	$\rho = 7.07 \text{ g/cm}^3$
Besetzte Punktlagen	
Ge in 2a mit	$x \approx 0.25, z \approx 0.50$
Se1 in 4b mit	$x \approx 0.25, y \approx 0.25, z \approx 0.38$
Se2 in 2a mit	$x \approx 0.75, z \approx 0.25$
Se3 in 2a mit	$x \approx 0.00, z \approx 0.62$
Se4 in 2a mit	$x \approx 0.25, z \approx 0.00$
Se5 in 2a mit	$x \approx 0.50, z \approx 0.62$

C 4. Ag₈SnS₆

Die Darstellung der Verbindung erfolgte aus den Elementen bei hoher Temperatur, wie in Kapitel E 1.1. angegeben. Doch wurde Ag₈SnS₆ bei etwas niedrigerer Temperatur als die anderen, nämlich bei 750°C, getempert, da der Schmelzpunkt bei 839°C¹⁶⁾ liegt.

Die Reaktion ergab ein einheitliches Produkt und nach einigen Wochen Tempern zeigten sich auch Einkristalle. Das Guinierdiagramm mit 51 Linien im Bereich von $\theta = 7-26^\circ$ (CuK α_1 -Strahlung) konnte orthorhombisch mit den Achsen

$$a = 15.317(9) \text{ \AA},$$

$$b = 15.127(9) \text{ \AA},$$

$$c = 10.714(7) \text{ \AA}$$

indiziert werden (F 6., Tabelle 50).

Die Dichte wurde pyknometrisch bestimmt: $\rho = 6.35 \text{ g/cm}^3$.

Man erhält damit in der großen Elementarzelle acht Formeleinheiten. Weißenberg- und Precessionaufnahmen zeigten folgende Auslöschungen:

h k l: keine Auslöschung

0 k l: nur vorhanden für $k = 2n$

h 0 l: nur vorhanden für $h = 2n$

0 0 l: nur vorhanden für $l = 2n$.

Als kondensiertes Symbol folgt daraus Pba*, womit nur die Raumgruppen Pba2 und Pbam möglich sind. In Analogie zum Argyrodit Ag₈GeS₆ ist auch für den Canfieldit Ag₈SnS₆, auf dessen Ähnlichkeiten schon in der Literatur^{11,15,16)} immer hingewiesen wurde, die Raumgruppe Pba2 zu wählen, weil nur sie nichtzentrosymmetrisch ist.

Bei dem großen Volumen der Elementarzelle und den 120 darin enthaltenen Atomen schien eine Lösung über Filmdaten aussichtslos. Durch den Umzug nach Regensburg war eine automatische Erfassung der Intensitäten bis jetzt leider nicht möglich.

C 5. Ag₈SiS₆

Die Darstellung der Verbindung erfolgte bei hoher Temperatur wie in Kapitel E 1.1. beschrieben. Man findet ein einheitliches Produkt von grau-schwarzer Farbe. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist aber klein, so daß nur nach sehr langem Tempern (mehrere Monate) kleine Kristalle entstanden. Das Guinierdiagramm ist sehr linienreich. Im Bereich von $\theta = 7-24^\circ$ (CuK α_1 -Strahlung) konnten 39 Linien vermessen werden. Es ließ sich orthorhombisch mit den Achsen

$$a = 14.963(9) \text{ \AA},$$

$$b = 15.123(9) \text{ \AA},$$

$$c = 10.464(7) \text{ \AA}$$

indizieren (F 7., Tabelle 51).

Mit der von Hahn¹⁵⁾ und Gorochov¹⁶⁾ angegebenen kubischen Achse (21.00 $\text{\AA}$) ist eine vollständige Indizierung nicht möglich. Die Metrik ist analog zu den beiden anderen untersuchten S-Verbindungen Ag₈SnS₆, Ag₈GeS₈.

Da für beide an Einkristallen die kondensierte Raumgruppe Pba* gefunden wurde, ist wahrscheinlich, daß auch Ag₈SiS₆ in dieser Symmetrie kristallisiert. Doch konnten bisher noch keine geeigneten Einkristalle hergestellt werden.

Krebs und Mandt³²⁾ erhielten in ihren Untersuchungen vereinzelt Kristalle von Ag₈SiS₆, für die sie die Raumgruppe Pna2₁ angeben. Die Achsen sind:

$$a = 15.024 \text{ \AA},$$

$$b = 7.428 \text{ \AA},$$

$$c = 10.533 \text{ \AA}.$$

Sie beobachteten aber häufig Verwachsungen und Verzwillingungen mit einer bisher noch nicht identifizierten wahrscheinlich monoklinen Modifikation des Ag₈SiS₆.

C 6. Ag₈GeS₆

C 6.1. Aufnahmemethoden und Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe

Nach dem Zusammenschmelzen aus den Elementen (siehe Kapitel E 1.1.) erwies sich eine Temperatur von 750° bis 800°C als günstig zum Tempern. Bereits nach zwei Wochen erhielt man kleine schwarze Kristalle, die bei längerem Tempern größer wurden. Diese waren allerdings häufig verwachsen. Das Präparat war vollkommen einheitlich. Die Guinieraufnahme enthält im niedrigen Winkelbereich 24 Reflexe, die orthorhombisch mit den Achsen

$$a = 15.177(5) \text{ \AA},$$

$$b = 14.952(5) \text{ \AA},$$

$$c = 10.608(5) \text{ \AA}$$

indiziert werden konnten (F 8., Tabelle 52).

Dabei fällt auf, daß c ziemlich genau $\frac{a+b}{2} / \sqrt{2}$ ist. Die Aufnahme enthält neben starken viele schwache Reflexe und ließ sich vollständig nur mit den angegebenen Achsen indizieren. Dieses orthorhombische Kristallsystem wurde auch an Einkristallen bestätigt. Bei Weissenberg- und Precessionaufnahmen, dann bei der Vermessung eines kleinen Kristalls am automatischen Diffraktometer beobachtete man folgende Auslöschungsgesetze:

h k l: keine Auslöschung

0 k l: nur vorhanden für k = 2n

h 0 l: nur vorhanden für h = 2n

0 0 l: nur vorhanden für l = 2n.

Damit sind nur die zwei Raumgruppen Pbam (zentrosymmetrisch) und Pba2 möglich. Nach dem Sortieren der Reflexe bis zu einem IUP-Wert (siehe Kapitel E 2.4.) von 0.7 verblieben 1158 Reflexe. Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit in den einzelnen Quadranten (Absorption) wurden nur positive hkl-Werte verwendet. Statistische Tests zeigten eine zentrosymmetrische Verteilung, weswegen zunächst die Raumgruppe Pbam angenommen wurde.

Mit der experimentellen Dichte $\rho = 6.21 \text{ g/cm}^3$ errechnet man acht Formeleinheiten in der großen Elementarzelle; insgesamt also 120 Atome. Bei einer so großen Zahl von Atomen erreicht man schon die Grenze dessen, was noch über konventionelle Methoden lösbar ist.

So zeigt eine Pattersonsynthese mit über 100 Atomen keine gute Auflösung mehr und ist nur noch deutbar, wenn eine relativ hohe Symmetrie die Vektoren zusammenfallen läßt.

Die Phasenbestimmung über Direkte Methoden ist ebenfalls kompliziert und langwierig. Sie kann im Anfangsstadium, wenn noch wenig Phasen festliegen, zu irreführenden Kombinationen führen, da die Beiträge der Reflexe mit geringerem Gewicht, die anfangs vernachlässigt werden, nicht unerheblich sind.

C 6.2. Strukturaufklärung über Pattersonmethoden in der Raumgruppe Pbam

In der Raumgruppe Pbam kommen folgende Kombinationen zwischen Koordinatentripeln der allgemeinen Punktlage vor:

Interkombination | Werte für den Vektor aus der Pattersonfunktion (asymmetrische Einheit)

0, 0, 2z	2z = 0,33,50
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2y, 2z$	bei 2z = 0 : $(\frac{1}{2}-2y) = 0,16,25,35,50$ bei 2z = 50 : $(\frac{1}{2}-2y) = 0,25$ bei 2z = 33 : $(\frac{1}{2}-2y) = 15,35$
$\frac{1}{2}-2x, \frac{1}{2}, 2z$	bei 2z = 0 : $(\frac{1}{2}-2x) = 0, 25,34,50$ bei 2z = 33 : $(\frac{1}{2}-2x) = 0,38$ bei 2z = 50 : $(\frac{1}{2}-2x) = 6,25,44$

Mit den Interkombinationen (2x,2y,0) und (2x,2y,2z) ergeben sich bei den verschiedenen 2z-Komponenten dann die x- und y-Werte.

$$\text{für } 2z = 33, 67: \begin{cases} x = 7, 25, 43, 57, 75, 93 \\ y = 8, 17, 33, 43, 57, 67, 83, 92 \end{cases}$$

$$\text{für } 2z = 50 : \begin{cases} x = 3, 12, 38, 47, 53, 62, 88, 97 \\ y = 12, 25, 37, 63, 75, 88 \end{cases}$$

$$\text{für } 2z = 0 : \begin{cases} x = 0, 7, 12, 25, 38, 43, 50, 57, 62, 75, 88, 93 \\ y = 0, 7, 12, 25, 38, 43, 50, 57, 62, 75, 88, 93 \end{cases}$$

Wie man sieht, ist die Zahl der möglichen Kombinationen sehr groß. Es wurden zwar einige Punktlagen entnommen, doch brachte ihre Verfeinerung kein gutes Ergebnis.

C 6.3. Direkte Methoden

In der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pbam schien eine Lösung der Struktur noch am ehesten möglich. Die Verteilung der hkl-Werte der Reflexe über die Paritätsgruppen war sehr ungleichmäßig. Daher mußten als Startreflexe zur Phasenbestimmung auch solche mit niedrigen E-Werten herangezogen werden. Die erhaltenen E-Maps waren daher nur zum Teil mit der Pattersonfunktion vereinbar. Aus ihnen wurden Koordinatentripel entnommen, an Hand der Pattersonrechnung überprüft und dann in least-squares-Zyklen verfeinert. Etwa ein Drittel der Atome konnte so lokalisiert werden.

Mit der bisher bekannten Teilstruktur wurde ein Teil der Phasen festgelegt und darauf aufbauend weitere Phasen für Reflexe mit hohen normalisierten Struktur Faktoren erzeugt. In anschließenden Fourier- und Differenzfouriersynthesen traten dann aber Maxima auf, die auf Grund der Pattersonrechnung und wegen ihrer Atomabstände keine echten Tripel sein konnten. Sie lagen viel zu symmetrisch.

Eine hochsymmetrische Verteilung kann durch falsche Addition von Phasen zustande kommen, wenn mehr Symmetrie durch die Rechnung vorgegeben wurde, als tatsächlich vorhanden ist.

Man erhielt für verschiedene Teilstrukturmodelle R-Werte zwischen 0.50 und 0.60. Eine Lösung der Struktur über Direkte Methoden war somit nicht möglich.

C 6.4. Parameterbestimmung in der Raumgruppe Pba2

Bei einer genaueren statistischen Analyse der normalisierten Strukturfaktoren in Abhängigkeit von $\sin \vartheta / \lambda$ fiel auf, daß Werte bei niedrigerem $\sin \vartheta / \lambda$ (bis ca. 0.4) zur Zentrosymmetrie, die bei höheren Werten aber zur Nichtzentrosymmetrie tendierten. Es wurde diesmal die Raumgruppe Pba2 gewählt.

Die Pattersonsynthese zeigte keine gute Auflösung. Die Maxima ließen sich nicht einzelnen Atomvektoren nach dem Elektronenzahlschema zuordnen. In den höheren Maxima fielen nicht nur mehrere Vektoren aufeinander, sondern die unscharfen Peaks gingen oft auch ineinander über.

Als Ausgangsparameter für die Verfeinerung der Ge- und S-Atome wurden die von Ag_8GeTe_6 transformierten Atomlagen eingesetzt. Nach mehreren Verfeinerungszyklen der Lageparameter dieser Atome ergab sich ein R-Wert von 0.488. Man konnte annehmen, daß die Anionen und Germanium richtig lokalisiert waren, da sie nur etwa 25 % des Streuvermögens der Verbindung ausmachen.

Als Modell für die Ag-Verteilung diente die Verbindung $\text{Ag}_8\text{SiS}_6^{32}$, deren Ag-Punktlagen über Symmetrie- und Analogiebeziehungen (siehe Kapitel D 1.) in die Raumgruppe Pba2 transformiert wurden. Die transformierten Punktlagen von Ag_8SiS_6 gibt Tabelle 35. Diese möglichen Ag-Lagen wurden wegen der Korrelationen "langsam" nacheinander, wie bereits früher beschrieben, aber

Tabelle 35 Transformierte Punktlagen von Ag_8SiS_6
in der Raumgruppe $\text{Pba}2$

Atom	Punktlage	x	y	z
Ag(1)	4c	0.00	0.25	0.50
Ag(1')	4c	0.25	0.00	0.00
Ag(2,5)	4c	0.12	0.12	0.75
Ag(2',5')	4c	0.62	0.62	0.75
Ag(2'',5'')	4c	0.38	0.38	0.25
Ag(2''',5''')	4c	0.88	0.88	0.25
Ag(3,6)	4c	0.07	0.42	0.66
Ag(3',6')	4c	0.57	0.92	0.66
Ag(3'',6'')	4c	0.32	0.17	0.16
Ag(3''',6''')	4c	0.82	0.67	0.16
Ag(4,8)	4c	0.16	0.33	0.88
Ag(4',8')	4c	0.66	0.83	0.88
Ag(4'',8'')	4c	0.42	0.08	0.38
Ag(4''',8''')	4c	0.92	0.58	0.38
Ag(7)	4c	0.18	0.00	0.51
Ag(7')	4c	0.00	0.25	0.00

mit voller Besetzung zum Ge- und S-Teilgitter dazugegeben. Auch nach der Verfeinerung ihrer Ortskoordinaten sank der R-Wert über die gesamte Struktur nicht unter den ohne Ag-Atome erzielten. Er verschlechterte sich aber auch nicht.

Dann wurden die Besetzungszahlen aller 16 vierzähligen Ag-Lagen gleichzeitig freigegeben, und es zeigte sich, daß die Ag-Positionen nur teilweise besetzt waren. Die Summe der Ag-Atome ging von 64 auf 24 zurück, dabei waren die einzelnen Punktlagen minimal zu 0 % und maximal zu 85 % besetzt.

Bei diesem Stand (24 Ag-, 48 S-, 4 Ge-Atome $\cong$ 53 % des Streuvermögens) müßten bereits so viele Phasen festliegen, daß man einer Differenzfouriersynthese bedenkenlos neue Atompeaks entnehmen kann, ohne Geisterpeaks der Symmetrie befürchten zu

müssen. Das war auch der Fall und so konnten fünf neue Ag-Punktlagen bestimmt, ihre Parameter und Besetzung verfeinert werden. Der R-Wert sank dabei auf 0.425. Dann wurden noch einmal die S-Atome und ihre isotropen Temperaturfaktoren verbessert. Es waren nun 39 Atome statistisch verteilt.

Weitere Ag-Punktlagen, die die statistische Verteilung des Silbers besser beschreiben, sind sicher noch zu finden, doch sind sie nicht mehr so stark besetzt wie die bisherigen. Man müßte also um die noch fehlenden 25 Atome zu beschreiben, sehr viele neue Punktlagen einführen. Das war wegen der stark steigenden Rechenzeit nicht möglich.

Tabelle 36 gibt die kristallographischen Daten.

Tabelle 36 Kristallographische Daten von Ag_8GeS_6 (Pba2)

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pba2
Achsen	$a = 15.177(5) \text{ \AA}$ $b = 14.952(5) \text{ \AA}$ $c = 10.608(5) \text{ \AA}$
Volumen der EZ	$V = 2407.2 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/EZ	$Z = 8$
Dichte (exp.)	$\rho = 6.21 \text{ g/cm}^3$
Besetzte Punktlagen	$2a: 0, 0, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z;$ $2b: 0, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, 0, z;$ $4c: x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z.$

Fortsetzung Tabelle 36

Atom	x	y	z	k	U
S1	0	0	0.5404(92)	0.5	0.027(8)
S2	0	0.5	0.5226(77)	0.5	0.068(6)
S3	0.0010(55)	0.1247(28)	0.8751(84)	1.0	0.038(12)
S4	0.0106(58)	0.2407(61)	0.2452(63)	1.0	0.033(11)
S5	0.9995(43)	0.3885(51)	0.8808(60)	1.0	0.026(15)
S6	0.1291(28)	0.9710(46)	0.1359(67)	1.0	0.032(12)
S7	0.2451(51)	0.3019(60)	0.9919(47)	1.0	0.069(17)
S8	0.2602(46)	0.0178(39)	0.7535(59)	1.0	0.035(11)
S9	0.2533(65)	0.3855(34)	0.3932(55)	1.0	0.015(9)
S10	0.3702(44)	0.9757(55)	0.1281(79)	1.0	0.042(14)
S11	0.3774(37)	0.2371(32)	0.6386(45)	1.0	0.015(7)
S12	0.7536(48)	0.8935(41)	0.3597(71)	1.0	0.033(13)
S13	0.8749(44)	0.7640(37)	0.6299(58)	1.0	0.015(15)
Ge1	0	0	0.0044(47)	0.5	0.038(12)
Ge2	0	0.5	0.0085(33)	0.5	0.058(16)
Ge3	0.2549(29)	0.2330(15)	0.5091(27)	1.0	0.029(6)
Ag1	0.0016(43)	0.2501(27)	0.4986(23)	0.279(36)	0.084(18)
Ag2	0.2525(24)	0.9907(15)	0.9723(26)	1.000(57)	0.085(10)
Ag3	0.6480(21)	0.6169(24)	0.7462(26)	0.896(77)	0.058(9)
Ag4	0.3822(17)	0.3722(18)	0.2152(28)	0.245(96)	0.087(30)
Ag5	0.8749(17)	0.8873(17)	0.2472(20)	0.330(76)	0.086(20)
Ag6	0.5687(18)	0.9241(19)	0.6532(28)	1.000(87)	0.088(6)
Ag7	0.3201(30)	0.1685(19)	0.1685(28)	0.568(85)	0.059(13)
Ag8	0.8225(19)	0.6773(19)	0.1674(37)	0.356(78)	0.052(22)
Ag9	0.6515(17)	0.8153(16)	0.8785(29)	0.829(98)	0.078(18)
Ag10	0.1671(14)	0.9860(18)	0.5357(26)	0.750(79)	0.051(9)
Ag11	0.0179(51)	0.2531(21)	0.0055(37)	0.311(78)	0.063(16)
Ag12	0.8555(99)	0.217(12)	0.073(24)	0.475(56)	0.033(16)
Ag13	0.9435(25)	0.903(14)	0.659(20)	0.876(82)	0.041(21)
Ag14	0.824(11)	0.511(11)	0.496(14)	0.516(73)	0.050(15)
Ag15	0.7705(24)	0.317(10)	0.159(12)	0.398(69)	0.051(19)
Ag16	0.139(10)	0.376(10)	0.7433(39)	1.000(89)	0.052(23)

R-Wert: R = 0.419

Ag = 39.11 Atome

C 7. Ag_8SnSe_6 , Ag_8SiTe_6 , Ag_8SnTe_6

In der Reihe Ag_8MX_6 mit $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ und $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ fehlen nun noch Ag_8SnTe_6 , Ag_8SiTe_6 und Ag_8SnSe_6 . Die Verbindung Ag_8SnTe_6 ist nach Literaturangaben^{17,19)} nicht stabil. Auch die Darstellung von Ag_8SiTe_6 gelang nicht.

Über die Verbindung Ag_8SnSe_6 wurde schon von Petzel²⁴⁾ berichtet. Das Pulverdiagramm der Tieftemperaturphase wurde orthorhombisch mit den Achsen

$$a = 15.825 \text{ \AA},$$

$$b = 15.645 \text{ \AA},$$

$$c = 11.050 \text{ \AA}$$

indiziert.

An Einkristallen der Tieftemperaturphase wurde die Raumgruppe $\text{Cmm}2$ bestimmt. Eine vollständige Strukturuntersuchung mit Angabe der Atomparameter fehlt bisher noch. Die Hochtemperaturphase wurde von Petzel ebenfalls untersucht. An einem Einkristall wurde die kubische Raumgruppe $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ ($a = 11.148(15) \text{ \AA}$) bestimmt. Die Sn- und Se-Punktlagen sind mit denen der Verbindung Ag_8GeTe_6 vergleichbar. Das Silber ist statistisch verteilt.

Aus eigenen Untersuchungen ging hervor, daß es zwischen der Tieftemperaturphase und der Hochtemperaturphase einen Bereich gibt (ca. $82^\circ\text{--}136^\circ\text{C}$), in dem eine weitere Phase ("Übergangsphase") beobachtet wurde.

D Diskussion

D 1. Der Aufbau dichter Strukturen aus Kugelpackungen

Die Kristallstrukturen der Mehrzahl der bisher bekannten ternären Silberchalkogenide lassen sich von dichtesten Kugelpackungen der Anionen ableiten, deren Tetraeder- und/oder Oktaederlücken durch Kationen besetzt sind. Besonders häufig sind dabei reine Tetraederstrukturen, im allgemeinen Varianten der Zinkblende- oder Wurtzitstruktur^{1,2)}.

Das bedeutet für diese Verbindungen notwendig eine verhältnismäßig geringe Raumerfüllung. Dementsprechend beobachtet man bei hohen Drücken eine zunehmende Instabilität und Übergang in dichtere Anordnungen mit im allgemeinen höheren Koordinationszahlen²²⁾.

In einer Kugelpackung ist die kleinste, von einer polyedrischen Gruppe von Kugeln gebildete Lücke eine Tetraederlücke. Deswegen ist die dichteste Packung erreicht, wenn die Zahl dieser Lücken möglichst groß ist. In einer dreidimensional dichtesten Packung mit N gleichen Kugeln gibt es neben $2N$ Tetraederlücken aber auch N Oktaederlücken. Die dadurch resultierenden periodischen Dichteschwankungen verhindern eine insgesamt hohe Raumerfüllung bei ausschließlich tetraedrischer Koordination.

Eine örtlich höhere Dichte als die der regulären dichtesten Kugelpackungen wird aber z.B. erreicht, wenn man 13 Kugeln über die Ecken und die Mitte eines Ikosaeders verteilt. Dieser Packungstyp aus gleichen Kugeln läßt sich aber nicht dreidimensional fortsetzen; es ergeben sich dann zwischen den Ikosaedern Lücken, die die mittlere Dichte der Packung auf einen Wert kleiner als den der dichtesten Kugelpackung absenken. Wenn aber größere Kugeln vorhanden sind, um diese Lücken zu füllen, ergibt sich eine sehr dichte Packung. Aus der Tatsache, daß diese kleinsten Lücken zwischen sich be-

rührenden Kugeln Tetraederlücken sind, folgt, daß man Koordinationspolyeder mit nur Dreiecksflächen erwartet. Im Gegensatz dazu sind in der kubisch dichtesten Kugelpackung neben Dreiecksflächen auch Vierecksflächen vorhanden.

Bevorzugte Koordinationspolyeder sind solche, bei denen an jedem Eckpunkt fünf oder sechs Dreiecksflächen und daher auch fünf oder sechs Kanten zusammenstoßen, weil dann die Flächen alle gleichseitig sind. Ausgehend von einem Ikosaeder kann man Polyeder mit mehr als zwölf Ecken bilden, wenn man sechszählige Eckpunkte dazufügt. Man kann zeigen, daß es kein Polyeder dieser Familie mit $Z = 13$ gibt, je eines für $Z = 14$ und $Z = 15$ und zwei für $Z = 16$, von denen aber eines zwei benachbarte sechszählige Eckpunkte hat. Polyeder mit $Z = 16$ haben mindestens zwei benachbarte sechszählige Eckpunkte. Für alle diese speziellen Polyeder gilt:

$$v_5 = 12; \quad v_6 = Z - 12;$$

wobei v_5 und v_6 die Zahl der Ecken ist, an denen fünf oder sechs Dreieckskanten zusammen kommen, Z die Gesamtzahl der Ecken.

Frank und Kasper³⁷⁾ zeigten 1957/58, daß verschiedene Intermetallphasen mit hoher Raumerfüllung (Laves-Phasen, Cr_3Si -Phasen, μ -Phasen, σ -Phasen, β -Wolfram, α -Mangan) und auch die Strukturen von Gashydraten als Anordnung von AB_Z -Polyedern (A = Zentralatom, $Z = 12, 14, 15, 16$) verstanden werden können. Diese Frank-Kasper-Polyeder erfüllen folgende Bedingungen:

1. Sie sind ausschließlich von gleichseitigen Dreiecken begrenzt.
2. Alle Oberflächenatome haben die Oberflächenkoordinationszahl fünf oder sechs.
3. Keine zwei Atome mit Oberflächenkoordinationszahl sechs dürfen benachbart sein.

Mit diesen Bedingungen ist nur je ein Polyeder mit $Z = 12, 14, 15$ und 16 möglich.

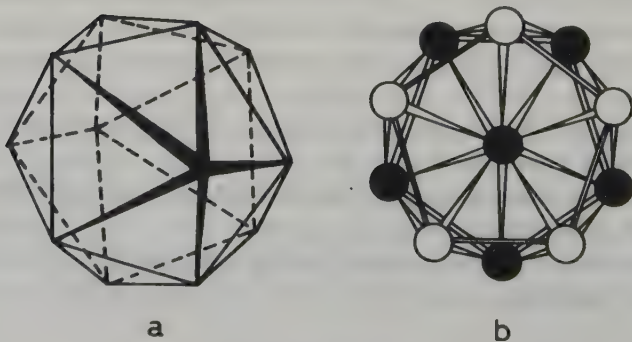
Der Ikosaeder ($Z = 12$) läßt sich von einem pentagonalen Antiprisma ableiten, wenn man zwei Atome über die Mittelpunkte von gegenüberliegenden Fünfeckflächen dazufügt (Abbildung 9). Der Abstand A-B vom Zentralatom A zur Spitze B beträgt etwa 0.95 der Kantenlänge B-B.

Der 14-Polyeder läßt sich analog von einem hexagonalen Antiprisma ableiten (Abbildung 9). Die Abstände zwischen den zwölf Kugeln des hexagonalen Antiprismas sind gleich, unterscheiden sich aber von denen zum Zentralatom A und auch von denen zu den zwei zusätzlichen B-Atomen.

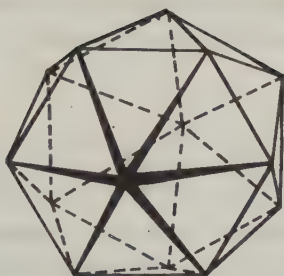
Der 15-Polyeder kann als hexagonales Antiprisma mit einem Atom über einer und zwei Atomen über der gegenüberliegenden hexagonalen Fläche beschrieben werden (Abbildung 9).

Besteht der 16-Polyeder aus einem Tetraederstumpf von zwölf B-Atomen, einem zentralen A-Atom und einem Tetraeder aus vier A-Atomen über den Zentren der hexagonalen Flächen, spricht man meistens vom Friauf-Polyeder. Im 16-Polyeder bilden die Kanten, die das zentrale A-Atom mit den vier sechszähligen Ecken verbinden, wieder Tetraeder.

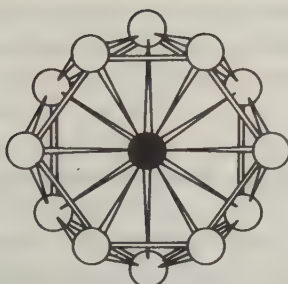
Abbildung 9 Frank-Kasper-Polyeder (a) und ihre Projektionen senkrecht zur fünfzähligen ($Z=12$) und sechszähligen Achse ($Z=14,15,16$) nach Kasper (b).



12-Polyeder

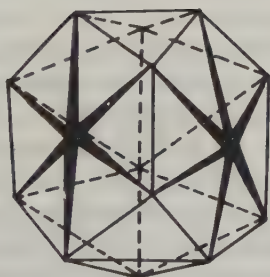


a

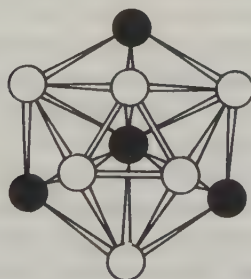


b

14-Polyeder

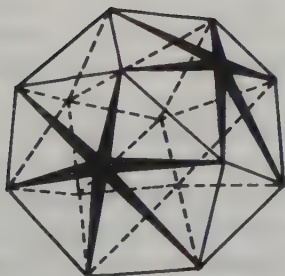


a

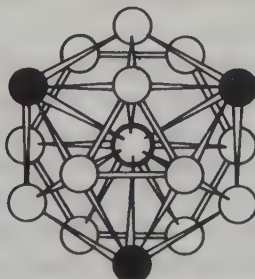


b

15-Polyeder



a



b

16-Polyeder

Eine Übersicht über die Frank-Kasper-Polyeder gibt Tabelle 37. Allgemein gilt für alle Polyeder mit V Ecken, K Kanten und F Flächen die Eulergleichung:

$$V - K + F = 2.$$

Tabelle 37 Frank-Kasper-Polyeder

Typ		KZ=12	KZ=14	KZ=15	KZ=16
		Ikosaeder		Friauf-Polyeder	
Zahl der Ecken mit Oberfl. KZ	5(v ₅)	12	12	12	12
	6(v ₆)	-	2	3	4
Zahl der Kanten		30	36	39	42
Zahl der Dreiecksflächen		20	24	26	28

Eine dreidimensionale Verknüpfung von Frank-Kasper-Polyedern führt immer dann zu einer dichten Struktur, wenn jedes Atom eines Frank-Kasper-Polyeders gleichzeitig ein anderes Frank-Kasper-Polyeder zentriert. Eine solche Packung besteht nur aus Tetraedern, die allerdings mehr oder weniger stark verzerrt sind, und zeigt im Gegensatz zu dichtesten Kugelpackungen kaum Dichteschwankungen. Die Zahl der gebildeten Tetraeder ist sehr groß. Die Abstände zwischen A- und B-Atomen im Polyeder mit KZ=12 und 16 unterscheiden sich weniger von den B-B-Abständen als im 14- und 15-Polyeder. Deswegen findet man die Kombination von 12- und 16-Polyedern in intermetallischen Verbindungen besonders häufig.

Die einfachsten denkbaren Verknüpfungsmöglichkeiten sind in den Laves-Phasen realisiert.

Bereits Dehlinger und Schulze³⁸⁾ führten die Stabilität der Laves-Verbindungen auf "eine Vermehrung der Zahl der Bindungen, d.h. eine dichtere Packung, als sie bei Elementen überhaupt möglich ist" zurück. Weitere Beispiele und Theorien zu den Laves-Phasen findet man bei Laves³⁹⁾, Niggli⁴⁰⁾ und Berry und Raynor⁴¹⁾.

D 2. Frank-Kasper-Polyeder als Bauelemente ternärer Chalkogenide mit tetraedrisch koordinierten Kationen

Wie von der dichtesten Kugelpackung lassen sich auch aus den Packungen von Frank-Kasper-Polyedern Strukturen von Verbindungen ableiten, die keine Intermetallphasen sind. Der Formalismus ist in beiden Fällen gleich: Die Anionen nehmen die Plätze der Metallatome ein, die Kationen verteilen sich auf die Lücken zwischen den Anionen. Wie erwähnt, treten in Frank-Kasper-Packungen im Gegensatz zu den dichtesten Kugelpackungen keine Oktaederlücken auf. Sie sind daher für Verbindungen mit tetraedrisch koordinierten Kationen besonders günstig. Da die Zahl der mit Kationen besetzbaren Lücken sehr viel größer ist als in dichtesten Kugelpackungen, können die Strukturen kompliziert und unübersichtlich werden. Aus diesem Grund wird hier zunächst der einfache Fall der kubischen Laves-Phase vom MgCu_2 -Typ diskutiert.

In der Elementarzelle befinden sich 24 Atome; 8 von der Sorte A (Mg), 16 von der Sorte B (Cu). Atome der Sorte B haben 6 nächste A- und 6 nächste B-Nachbarn (KZ=12). Diese Umgebung ergibt einen 20-Flächner (Ikosaeder).

Atome der Sorte A haben 4 nächste A- und 12 nächste B-Nachbarn (KZ=16). Diese Umgebung ergibt einen 28-Flächner (Abbildung 10).

Um die Zahl der Tetraederlücken in der Elementarzelle zu bestimmen, wird zunächst die Zahl der Dreiecksflächen berechnet und dann - da jeder Tetraeder 4 Flächen hat - durch 4 dividiert. So erhält man die Anzahl der Tetraederlücken.

Atome	Anzahl	Flächner	Zahl der Flächen	Zahl der Tetraederlücken
A	8	x 28	= 224	:4 = 56
B	16	x 20	= 320	:4 = 80
	24		544	:4 = 136

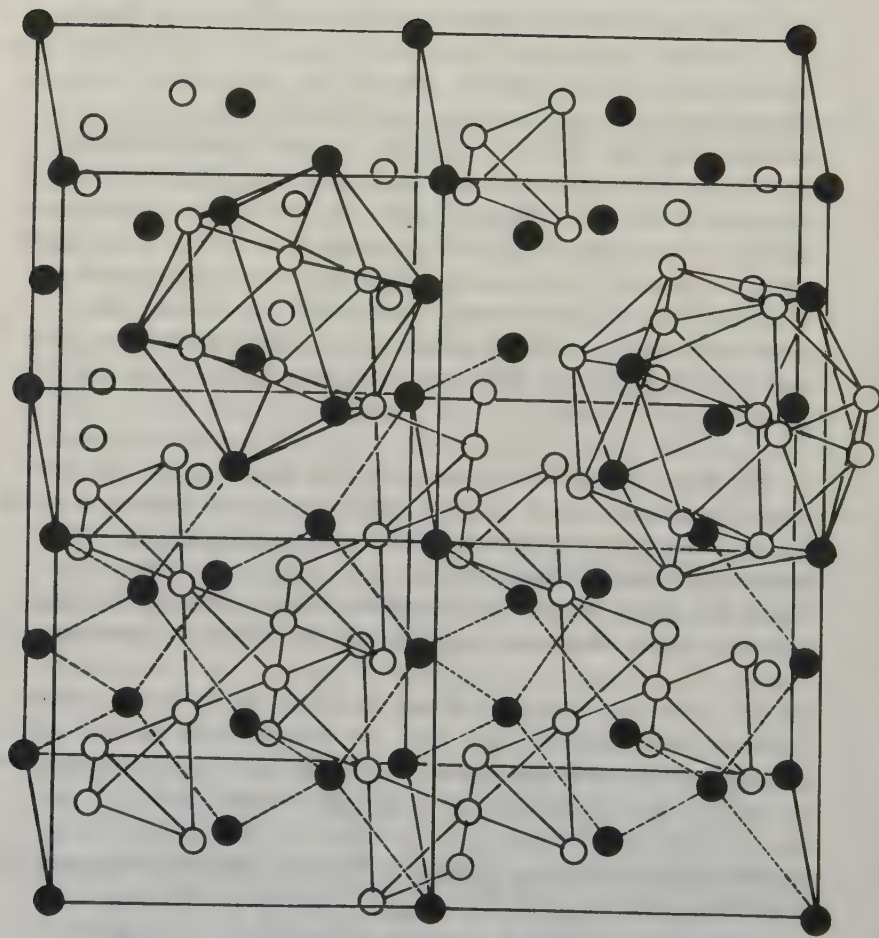


Abbildung 10 Vier Elementarzellen der kubischen Laves-Phase vom $MgCu_2$ -Typ

Die Tetraederlücken werden in unterschiedlicher Weise aus A- und B-Atomen gebildet:

Lücken im Polyeder 4 Tetraeder gebildet von [1A + 3B]
um A 24 Tetraeder gebildet von [2A + 2B]

Lücken im Polyeder 2 Tetraeder gebildet von [4B]
um B 6 Tetraeder gebildet von [1A + 3B]
12 Tetraeder gebildet von [2A + 2B]

Da alle Tetraeder flächenverknüpft sind, muß die Gesamtzahl der Tetraeder (544) durch 4 dividiert werden, um nicht einen Tetraeder mehrfach zu zählen.

Bei 8A- und 16B-Atomen ergibt das:

4 x 8 = 32	:4 = 8	Tetraeder aus [1A + 3B]
24 x 8 = 192	:4 = 48	Tetraeder aus [2A + 2B]
2 x 16 = 32	:4 = 8	Tetraeder aus [4B]
6 x 16 = 96	:4 = 24	Tetraeder aus [1A + 3B]
12 x 16 = 192	:4 = 48	Tetraeder aus [2A + 2B]
544	136	

In der kubischen Zelle gibt es also

8 Tetraeder gebildet von [4B]-Atomen
32 Tetraeder gebildet von [1A + 3B]-Atomen
96 Tetraeder gebildet von [2A + 2B]-Atomen.

Überträgt man die 24 Atome der kubisch flächenzentrierten in die rhomboedrisch primitive Elementarzelle, die nur $\frac{1}{4}$ des Volumens enthält, so reduziert sich auch die Zahl der Tetraeder in der Elementarzelle auf 34, und diese setzen sich aus 2 + 8 + 24 verschiedenen zusammen.

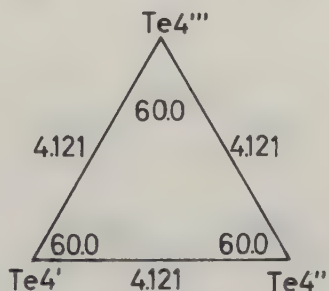
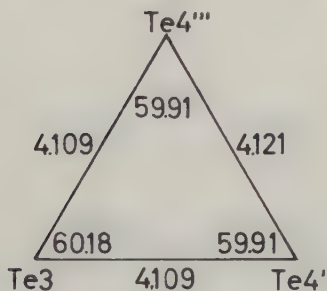
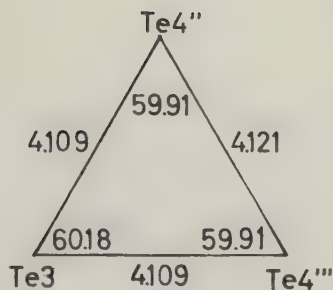
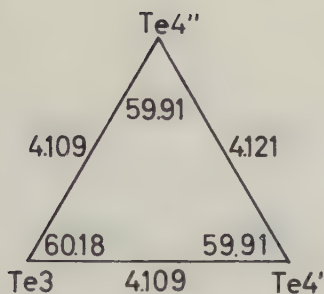
Nun ist das Tellurteilgitter der Verbindung Ag_8GeTe_6 vollkommen analog dem Atomaufbau einer Laves-Phase vom MgCu_2 -Typ. Von den 6 Telluratomen in der rhomboedrischen Elementarzelle von Ag_8GeTe_6 entsprechen Te1 und Te2 den A-Atomen, Te3 und

die drei Te4 den B-Atomen der Laves-Phase. Wegen der Abweichungen von der kubischen Symmetrie spalten die Tetraedergruppen der Laves-Phase weiter auf. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in der folgenden Zusammenstellung nur die Tetraedersorten 1-6 explizit angegeben. Die Nummern der Tetraeder entsprechen denen in Abbildung 11, in der jeder Tetraeder durch seine 4 Flächen charakterisiert ist.

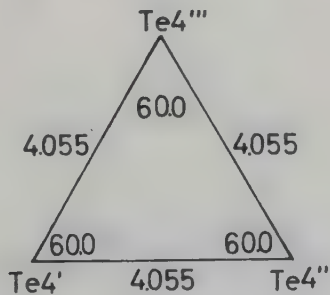
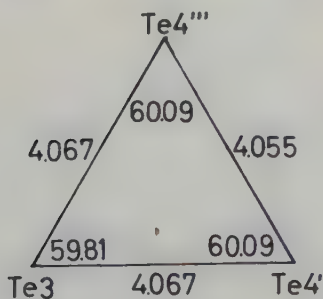
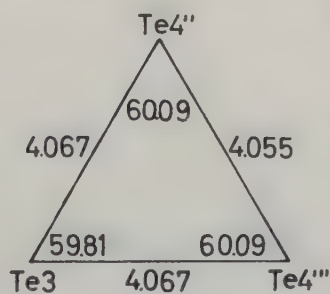
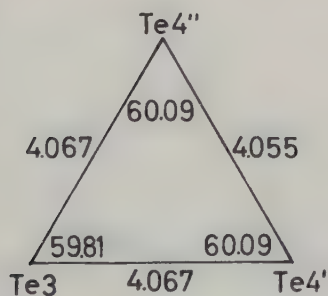
Es werden folgende Tetraeder gebildet:		Nr.
2 Tetraeder aus 4B-Atomen:	Te3 + drei Te4	1
	Te3 + drei Te4	2
8 Tetraeder aus 1A- und 3B-Atomen:	Te1 + drei Te4	3
	Te2 + drei Te4	4
	Te1 + Te3 + Te4' + Te4"	5
	Te1 + Te3 + Te4' + Te4"	
	Te1 + Te3 + Te4" + Te4"	
	Te2 + Te3 + Te4' + Te4"	6
	Te2 + Te3 + Te4' + Te4"	
	Te2 + Te3 + Te4" + Te4"	
24 Tetraeder aus 2A- und 2B-Atomen:		
	Te1 + Te2 + Te4 + Te4	7,8
	Te1 + Te2 + Te3 + Te4	9,10,11

Abbildung 11 Die in Ag_8GeTe_6 gefundenen unterschiedlichen Tetraeder

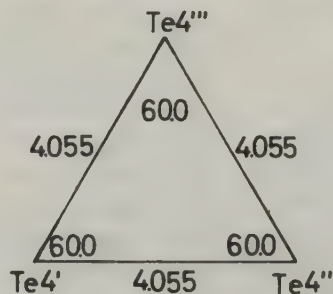
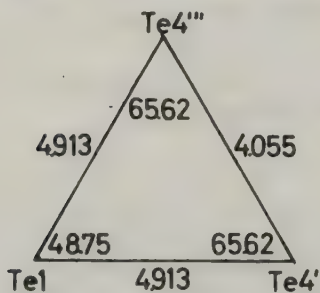
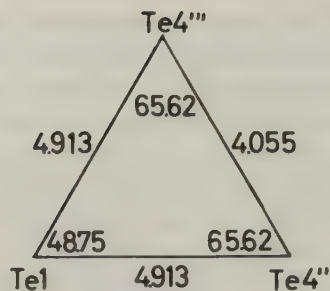
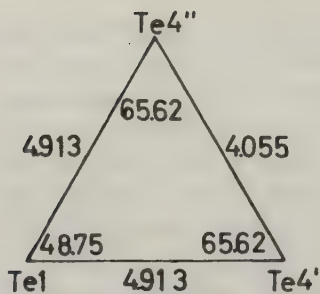
Nr1



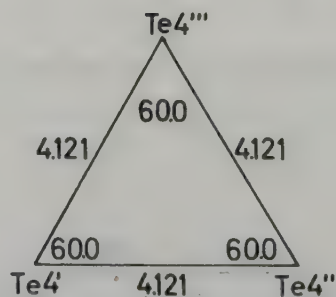
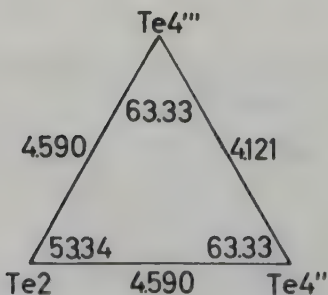
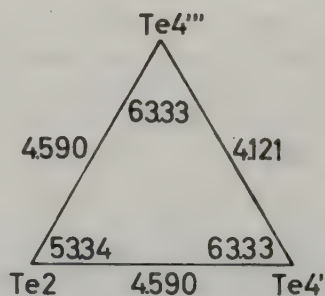
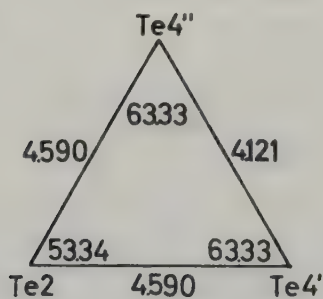
Nr2



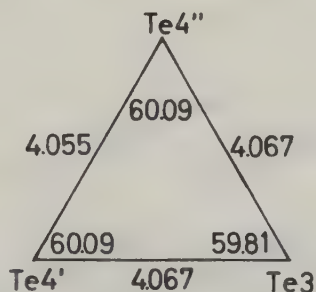
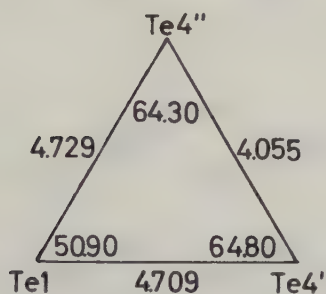
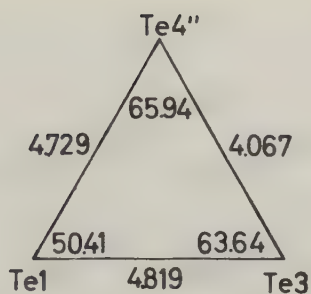
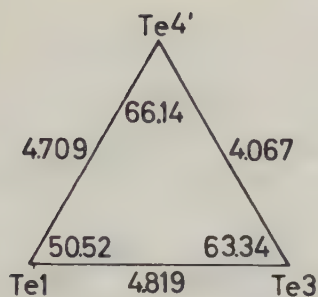
Nr3



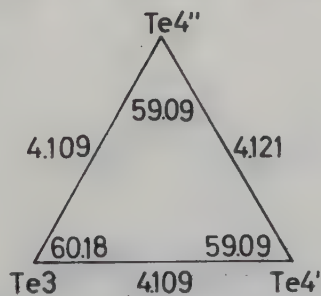
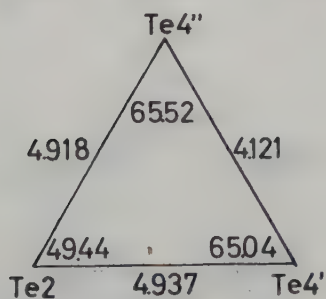
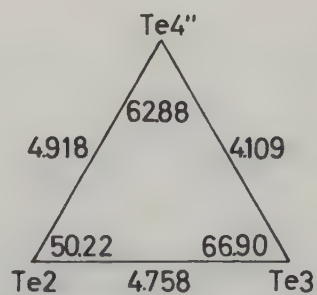
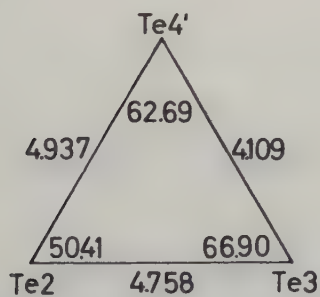
Nr4



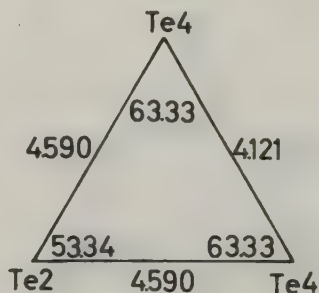
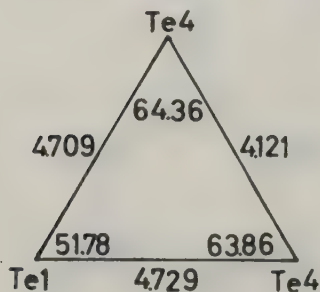
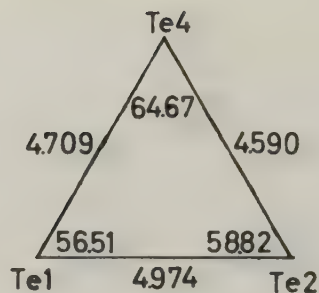
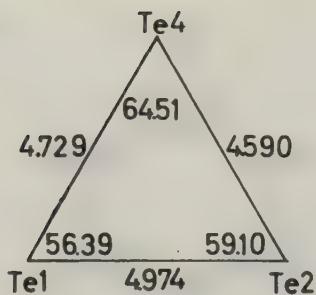
Nr5



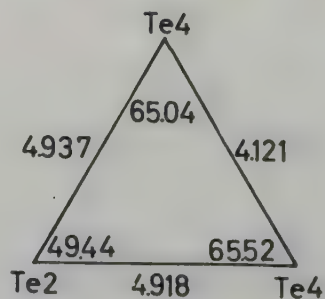
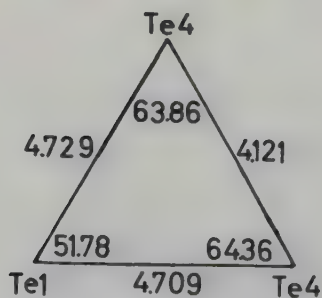
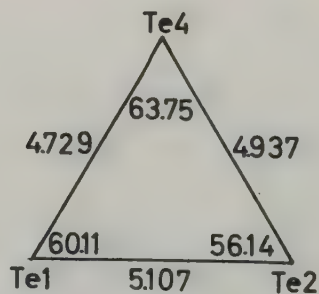
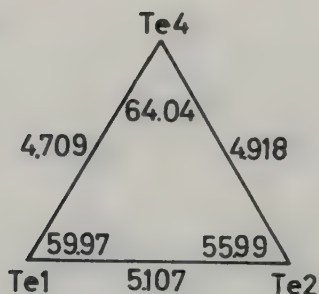
Nr6



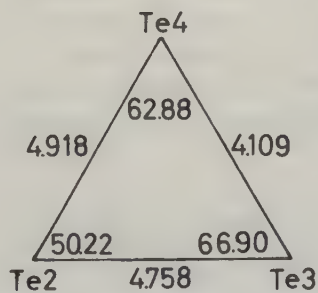
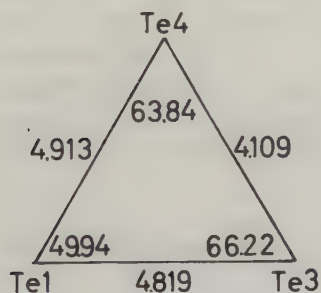
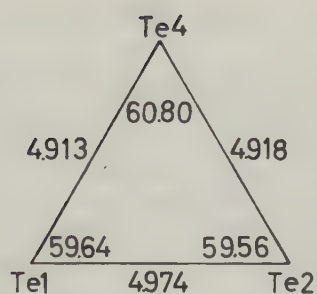
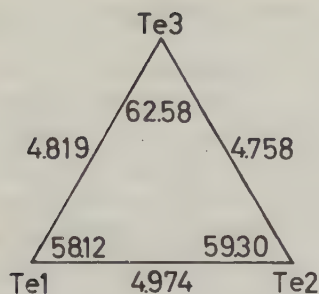
Nr7



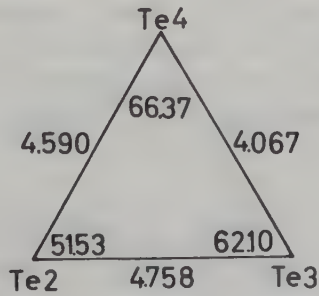
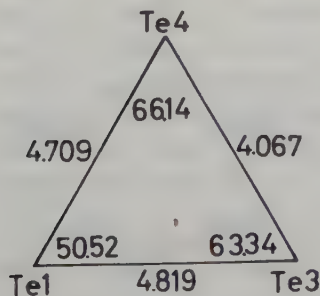
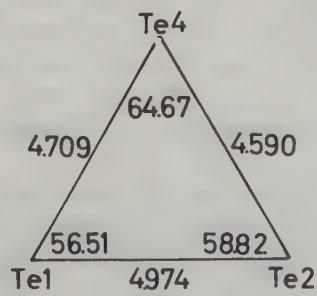
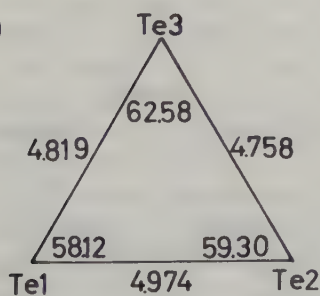
Nr8



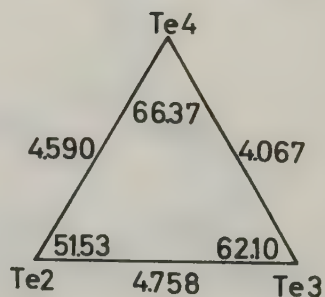
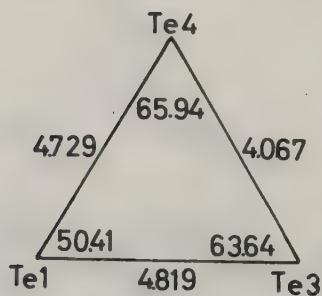
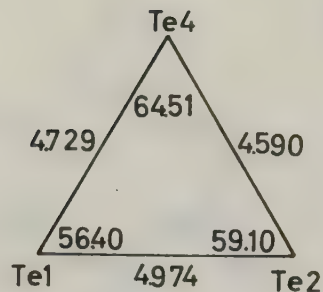
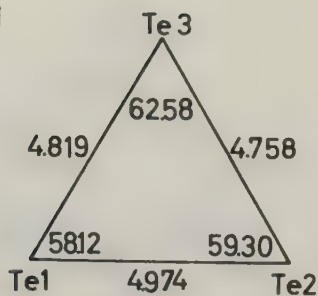
Nr 9



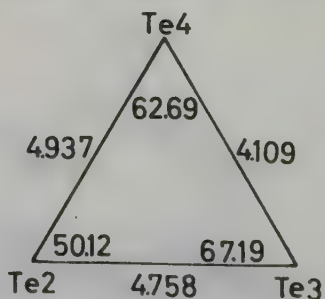
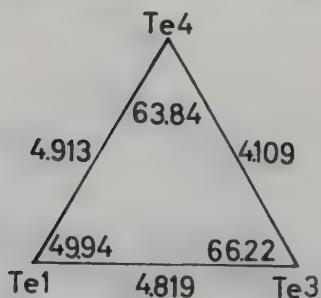
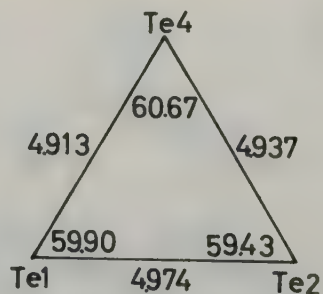
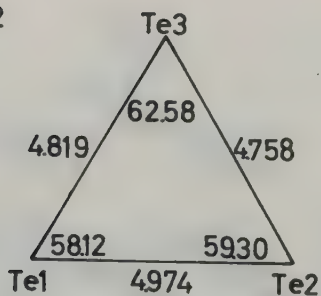
Nr10



Nr11



Nr12



D 3. Phasenumwandlungen und Symmetriebeziehungen

Die aus Frank-Kasper-Polyedern gebildeten Strukturen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie im Anionenteilgitter eine große Zahl energetisch fast äquivalenter Lücken enthalten, über die die Kationen verteilt sein können. Statistische Unterbesetzung von Kationenplätzen ist deshalb häufig. Es liegt nahe, die ausgeprägte Polymorphie der Ag_8MX_6 -Verbindungen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird, mit Ordnungs-Unordnungs-Phänomenen im Kationenteilgitter in Verbindung zu bringen. Hierzu ist eine Betrachtung der Raumgruppenzusammenhänge von Nutzen. Diese ermöglichen es, ein übersichtliches Bild der Ag_8MX_6 -Verbindungen und ihrer Phasenumwandlungen zu entwerfen, in das auch Verbindungen anderer Stöchiometrie einbezogen werden können.

D 3.1. Phasenumwandlungen

Die nach Pistorius und Gorochov¹⁹⁾ auftretenden Phasenumwandlungen der Ag_8MX_6 -Verbindungen sind in Tabelle 38 wiedergegeben. Die Bezeichnung der einzelnen Phasen ist dabei ziemlich willkürlich und beruht im wesentlichen nur auf vermuteten Strukturzusammenhängen.

Neuere Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Verhältnisse komplizierter sind.

Erst kürzlich beobachtete Petrov et al.⁴²⁾ an einer Probe von Ag_8SnSe_6 , die allerdings vorbehandelt wurde, eine zweite polymorphe Umwandlung bei $285\text{--}295^\circ\text{K}$ ($\approx 12\text{--}22^\circ\text{C}$). Sie konnte im eigenen Experiment nicht gefunden werden.

Von Nagel wurden im Rahmen seiner Diplomarbeit²³⁾ die Umwandlungstemperaturen und die Größe der Umwandlungsenthalpien, sowie die Molwärmen von Ag_8GeSe_6 und ihre Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (Tabellen 39,40). Die Messungen wurden mit einem Differential-scanning-Calorimeter (DSC, Perkin-Elmer) durchgeführt.

Tabelle 38 Umwandlungspunkte der Ag_8MX_6 -Verbindungen¹⁹⁾

Temp. [°C]	Ag_8GeTe_6	Ag_8SiTe_6	Ag_8SnSe_6	Ag_8GeSe_6	Ag_8SiSe_6	Ag_8SnS_6	Ag_8GeS_6	Ag_8SiS_6
200			Y	Y	Y		Y	Y
150						Y	223	234
100			83			172		
50	Y	Y		48	40			
0				β' -4	β''	α''	α''	α''
-50	-29	-10	β'	α'	10			
-100	β -52	β -78 α			α'			

Tabelle 39 Umwandlungstemperaturen und spezifische Wärmen der Ag_8MX_6 -Verbindungen

	Umwandlungs- temperatur [°C]	Umwandlungs- enthalpie [kcal/Mol]	spez. Wärme bei 300°K [cal/g K]	Molwärme [cal/Mol K]
Ag_8GeTe_6	-29	0.40	0.06336	107.78
	-52	0.54		
Ag_8SnSe_6	83	3.25	0.08936	130.05
Ag_8GeSe_6	- 4	0.47	0.07646	107.76
	48	1.09		
Ag_8SiSe_6	10	0.19	0.07562	103.21
	40	1.00		
Ag_8SnS_6	172	2.15	0.08053	94.55
Ag_8GeS_6	223	2.08	0.08525	96.16
Ag_8SiS_6	234	2.09	0.09166	99.31

Tabelle 40 Temperaturabhängigkeit der Molwärmen für Ag_8GeSe_6

Temp. [K]	spezifische Wärme[cal/g K]	Molwärme[cal/Mol K]	
260	0.06930	97.67	β
300	0.07646	107.76	
310	0.07738	109.05	
321=48°C	0.33314	469.50	α
330	0.13137	185.14	
340	0.10733	151.26	
360	0.07703	108.56	γ
380	0.07719	108.78	
390	0.07898	111.31	

Da mit den kalorischen Effekten strukturelle Änderungen verbunden sein können, wurde versucht diese auch röntgenographisch nachzuweisen.

Von den Verbindungen Ag_8GeTe_6 und Ag_8GeSe_6 konnten Pulveraufnahmen mit einer Simon-Guinierkammer gemacht werden. *) Für Ag_8GeTe_6 wurden im Bereich zwischen -72° und 61°C drei Phasen mit den in der Literatur angegebenen Umwandlungspunkten beobachtet. Die Tieftemperaturphase - jetzt β -Phase**) genannt - zeigt die selben Linien wie die Hochtemperatur- oder γ^{I} -Phase und konnte kubisch flächenzentriert mit $a = 11.545(2) \text{ \AA}$ indiziert werden (Tabelle 53 F 9.). Das Guinierdiagramm der zwischen -52° und -29°C auftretenden Phase weist drei Reflexe mehr auf. Sie konnten weder zusammen mit den ursprünglichen Reflexen noch für sich allein indiziert werden. Da die zusätzlichen Reflexe bei -29°C wieder verschwinden, kann auch eine Entmischung ausgeschlossen werden. Man muß annehmen, daß es sich hier um eine Übergangsphase handelt. Es wäre möglich, daß eine Modulation der Grundstruktur durch die Verteilung der Silberionen im Gitter auftritt. Eine derartige Modulation kann zum Auftreten nicht-rationaler Überstrukturreflexe führen.

Die Verbindung Ag_8GeSe_6 weist im untersuchten Bereich von -29° bis 103°C vier verschiedene Phasen auf. Die unter -4°C stabile α -Phase hat ein Röntgendiagramm mit 20 Reflexen im Bereich bis $\theta \sim 26^\circ$. Es konnte monoklin indiziert werden

*) Ich danke Herrn Prof. Simon am Max-Planck-Institut für Festkörperchemie in Stuttgart für die Anfertigung der Aufnahmen.

Die Temperaturangaben der Umwandlungspunkte wurden den Guinieraufnahmen entnommen.

**) Es wird hier bereits eine neue, aus Raumgruppensymmetrien abgeleitete Nomenklatur der Ag_8MX_6 -Verbindungen verwendet (vgl. Tabelle 41).

(F 10. Tabelle 54) mit $a = 13.180(13) \text{ \AA}$, $b = 7.754(8) \text{ \AA}$, $c = 8.092(8) \text{ \AA}$, $\beta = 128.8^\circ$ (reduzierte Zelle: $a = 7.75 \text{ \AA}$, $b = 8.08 \text{ \AA}$, $c = 10.28 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.87^\circ$), doch ist das Volumen dieser Zelle ($V = 644 \text{ \AA}^3$) merklich kleiner als das der β^{III} -Phase ($V = 664 \text{ \AA}^3$).

Die β^{III} -Phase ist zwischen -4° und 48°C stabil. Sie ist sowohl an mikrokristallinen Proben als auch an Einkristallen bei Raumtemperatur gefunden worden. Das vollständig indizierte Röntgendiagramm befindet sich in F 5. Tabelle 49. An Hand von Einkristallaufnahmen wurde für diese Modifikation die Raumgruppe $\text{Pnm}2_1$ festgelegt.

Beim weiteren Aufheizen der Probe geht das orthorhombische Röntgendiagramm der Simon-Guinieraufnahme in eine linienarme Phase über. Sie reicht vom Umwandlungspunkt bei 48°C bis etwa 75°C . Die 18 Reflexe im Bereich bis $\theta \sim 28^\circ$ ließen sich monoklin indizieren (F 11. Tabelle 55) mit $a = 7.733(3) \text{ \AA}$, $b = 7.756(3) \text{ \AA}$, $c = 10.824(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.79^\circ$, $V = 649 \text{ \AA}^3$.

Das Volumen dieser "Übergangsphase" ist kleiner als das der β^{III} -Phase und etwa gleich groß wie das der α -Phase. Damit würde beim Übergang von der β^{III} -Phase in die "0"-Phase eine starke Volumenkontraktion auftreten. Eine noch dichter gepackte Phase als die β -Phase erscheint nach den bisherigen Erkenntnissen aber unwahrscheinlich.

Oberhalb von $\sim 75^\circ\text{C}$ tritt dann eine sehr symmetrische Phase auf, deren 12 Reflexe kubisch indiziert wurden (F 12. Tabelle 56). Die kubische Zelle ($a = 10.99 \text{ \AA}$, $V = 1328 \text{ \AA}^3$) könnte bei abweichender Einkristallsymmetrie auch tetragonal ($a = 7.769 \text{ \AA}$, $c = 10.99 \text{ \AA}$, $V = 664 \text{ \AA}^3$) oder rhomboedrisch ($a = 7.769 \text{ \AA}$, $\alpha = 60.0^\circ$, $V = 332 \text{ \AA}^3$) aufgestellt werden.

Da für die Verbindung Ag_8GeSe_6 drei polymorphe Umwandlungspunkte gefunden wurden, lag es nahe auch bei den anderen Ag_8MX_6 -Verbindungen nach weiteren Phasen zu suchen. Die Verbindungen wurden im DSC neu vermessen und dabei folgende zusätzliche Umwandlungspunkte festgestellt:

Für die Verbindung Ag_8GeSe_6 eine Umwandlung bei etwa 75°C .
Für die Verbindung Ag_8SnSe_6 eine Umwandlung bei etwa 104° u. 136° .
Für die Verbindung Ag_8SiSe_6 eine Umwandlung bei etwa 82°C .
Tabelle 41 enthält die aus der Literatur bekannten und bestätigten, sowie die neu gefundenen Umwandlungspunkte für die untersuchten Verbindungen.

Die Phasen wurden an Hand der bekannten Einkristallsymmetrien neu bezeichnet:

- α : für die Tieftemperaturphase von Ag_8GeSe_6 und Ag_8SiSe_6 (monoklin).
Krebs³²⁾ fand für Ag_8SiSe_6 auch monokline Symmetrie an Einkristallen (keine Angabe der Phase bzw. Darstellungstemperatur).
- β : für die orthorhombischen Phasen aller Ag_8MX_6 -Verbindungen (gleiche Raumgruppe = gleicher Index) und für die Tieftemperaturphase von Ag_8GeTe_6 .
- δ : diese Bezeichnung wurde für die bisher nicht eindeutig charakterisierten sog. "Übergangsphasen" gewählt. Sie wurden an den Verbindungen Ag_8GeTe_6 , Ag_8SnSe_6 , Ag_8GeSe_6 und Ag_8SiSe_6 beobachtet. Da ihr Stabilitätsbereich relativ klein ist (maximal 50°C) und bisher nur von zwei Verbindungen Guinieraufnahmen existieren, die sich allerdings deutlich von den anderen Phasen unterscheiden, kann nicht entschieden werden, ob es sich wirklich um in diesem Bereich stabile Modifikationen handelt, oder ob die Abweichung durch eine Modulation im Silberteilgitter zustande kommt. Einkristalle konnten bisher nicht erhalten werden.
- γ : für die Hochtemperaturphasen aller Ag_8MX_6 -Verbindungen, die hochsymmetrisch sind (bisher beobachtet: kubische und tetragonale Metrik und Symmetrie).

Tabelle 41 Phasenumwandlungen der Ag_8MX_6 -Verbindungen

Phase	Ag_8GeTe_6	Ag_8SnSe_6	Ag_8GeSe_6	Ag_8SiSe_6	Ag_8SnS_6	Ag_8GeS_6	Ag_8SiS_6
γ	γ^I $F\bar{4}3m$ oder $R3$	γ^I $F\bar{4}3m$ kubisch	γ^I kubisch fl.zentr.	γ^{II} $I\bar{4}m2$ tetragonal			
δ	-29°	$104^\circ, 136^\circ$	75°	82°			
$\bar{0}$					γ	γ	γ
Übergangs- phase							
	-52°	83°	48°	40°	172°	223°	234°
β	β^I kubisch fl.zentr.	β^{II} $Cmm2$ ortho- rhombisch	β^{III} $Pnm2_1$ ortho- rhombisch	β^{IV} $P***$ ortho- rhombisch	β^V $Pba2$ ortho- rhombisch	β^V $Pba2$ ortho- rhombisch	β^{VI} $Pna2_1$ ortho- rhombisch
			-4°	6°			
α			α monoklin	α			

D 3.2. Symmetriebeziehungen zwischen den Ag_8MX_6 -Verbindungen

Alle untersuchten Verbindungen sind in ihrem Gitteraufbau sehr ähnlich. Das recht starre Anionengitter kann man sogar im Rahmen der raumgruppenbedingten Abweichungen als identisch ansehen. Die größeren Abweichungen sind auf die verschiedene Verteilung der Silberatome zurückzuführen.

Einen Überblick über die in Guinier- und Einkristallaufnahmen gefundenen Kristallsysteme und, soweit sie feststehen, auch Raumgruppen gibt Tabelle 41. Die dabei bestimmten Raumgruppen sind:

	γ -Phase	β -Phase	
Ag_8GeTe_6	R3		
Ag_8SnSe_6	$F\bar{4}3m$	Cmm2	
Ag_8GeSe_6		Pnm2 ₁	
Ag_8SiSe_6	$I\bar{4}m2$	P***	
Ag_8SnS_6		Pba2	
Ag_8GeS_6		Pba2	(P1)
Ag_8SiS_6		Pna2 ₁	

Man erkennt, daß trotz der engen strukturellen Verwandtschaft aller Verbindungen Elementarzellen mit unterschiedlicher Symmetrie und Metrik realisiert sind. Eine genauere Betrachtung zeigt aber, daß alle vorkommenden Raumgruppen über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen^{25,43)} miteinander verknüpft sind. Diese Beziehungen machen auch die wechselnden Volumina der Elementarzellen verständlich.

Abbildung 12 enthält das Raumgruppenschema für die Familie der Argyrodit-Verbindungen. Jeder symmetriereduzierende Schritt (dargestellt durch einen Pfeil) stellt den Übergang von einer gegebenen Raumgruppe in eine ihrer maximalen Untergruppen dar. Je nach Art des Symmetrieabbaus ist der Pfeil mit t oder k bezeichnet, zusätzlich zum Index der

Symmetriereduktion. Der Buchstabe t steht für translationen-
gleich (die beiden Raumgruppen haben die gleiche primitive
Zelle) und k für klassengleich (die beiden Raumgruppen ge-
hören derselben Kristallklasse an)²⁵). Notwendige Änderungen
der kristallographischen Achsen sind angegeben (Gittertrans-
lationen der Unter- in Translationen der Obergruppe).

Das zur kubischen Laves-Phase (MgCu_2) analoge Anionengitter
der Verbindung Ag_8GeTe_6 läßt sich in der Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}$
beschreiben. Die niedrigstzählige Punktlage der Raumgruppe
 $\text{Fd}3\text{m}$ ist jedoch achtzählig. Eine Beschreibung der Germanium-
atome (bzw. allgemein M-Atome von Ag_8MX_6) ist somit in ihr
nicht möglich, wenn man nicht eine statistische Verteilung
annimmt, die aber für Germanium in Chalkogeniden und anderen
Nichtmetallverbindungen äußerst unwahrscheinlich ist. Somit
ist auf Grund der Stöchiometrie eine Reduktion der Punkt-
symmetrie notwendig. Sie wird durch den Übergang in die nicht-
zentrosymmetrische Raumgruppe $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ ermöglicht (t_2), deren
niedrigstzählige Punktlagen vierzählig sind.

In ihr lassen sich Anionen und Kationen beschreiben. Die
24 Silberatome müssen jedoch statistisch verteilt sein, da
die Lücken nur durch eine vierzählige und 16- und 48-zählige
Punktlagen beschrieben werden können. Eine nichtstatistische
Besetzung der Silberpunktlagen ist nur in niedrigersymmetri-
schen Raumgruppen möglich. Diese geordnete Verteilung des
Silbers ist die treibende Kraft bei der beobachteten Sym-
metrierniedrigung in der Familie der Argyrodit-Verbindungen.

Ausgehend von $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ gibt es zwei Möglichkeiten die Symmetrie
zu erniedrigen: 1) Abbau der vierzähligen Symmetrie

2) Abbau der dreizähligen Symmetrie.

Beide Wege des Abbaus wurden in der Verbindungsklasse Ag_8MX_6
gefunden. Bei Wegfall der vierzähligen Achse erreicht man
 $\text{F}13\text{m}$, eine unkonventionelle Benennung von $\text{R}3\text{m}$. Weiterer
Abbau der Spiegelebene (t_2) ergibt $\text{R}3$. Diese kann wieder

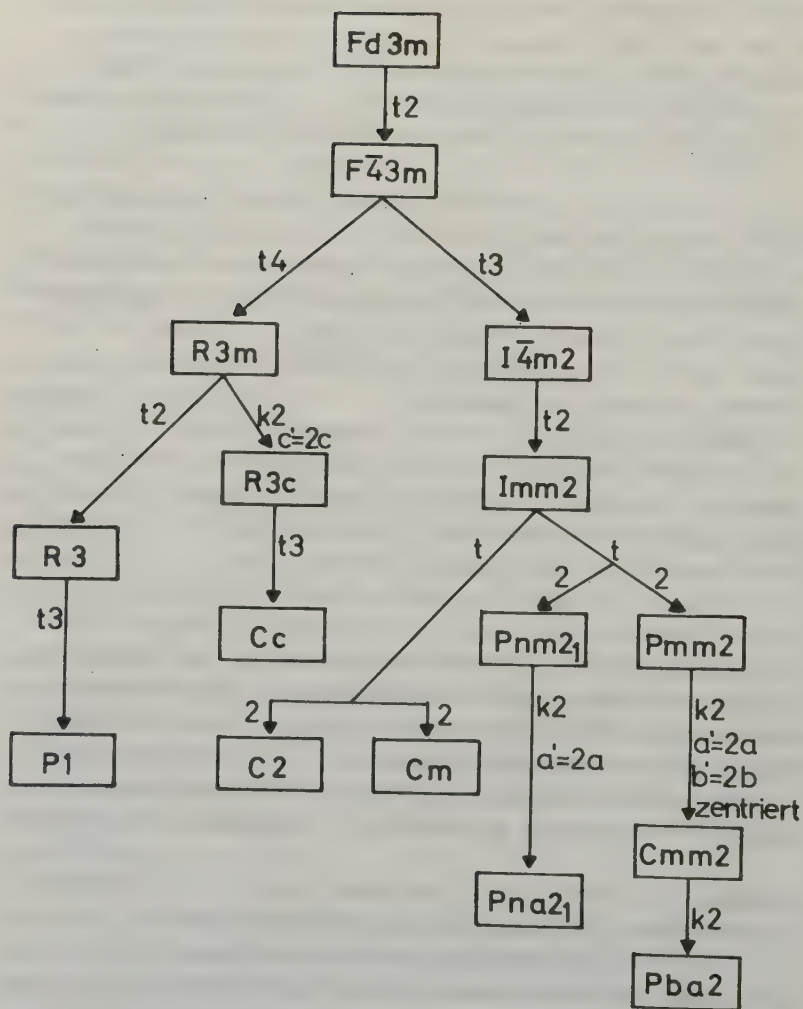


Abbildung 12 Raumgruppenschema für die Familie der Argyroditverbindungen

translationengleich zu $R1 \equiv P1$ durch Verlust der Dreizähligkeit reduziert werden.

Von $R3m$ gelangt man durch klassengleichen Abbau und gleichzeitige Verdoppelung der hexagonalen c -Achse ($k2$, $c' = 2c$) zur Raumgruppe $R3c$. Eine maximale Untergruppe dieser ist die monokline Raumgruppe Cc . Sie wurde von mir nicht experimentell bestätigt. In ihr lassen sich aber eine Reihe argyroditähnlicher Strukturen beschreiben.

Die zweite Abbaumöglichkeit von $F\bar{4}3m$ aus führt zu den orthorhombischen Raumgruppen. Durch Abbau der dreizähligen Symmetrie der Raumdiagonale gelangt man translationengleich ($t3$) zur Raumgruppe $F\bar{4}1m$, in konventioneller Benennung $I\bar{4}m2$. Der Verlust einer zweizähligen Achse ($t2$) führt zu $I2m1 \equiv Imm2$. Von dieser orthorhombischen Raumgruppe ausgehend, kann man nun weiter Symmetrie abbauen und erreicht die monoklinen Raumgruppen $C2$ oder Cm , von denen aus ein weiterer Verlust der Spiegelebene zur triklinen Raumgruppe $P1$ führt. Man kann auch die rhombische Kristallklasse $mm2$ beibehalten und gelangt durch den Abbau der Innenzentrierung ($k2$) zu den primitiven Gittern der Raumgruppen $Pnm2_1$ oder $Pmm2$. Unter Achsverdoppelung ($a' = 2a$) erreicht man von $Pnm2_1$ aus die Untergruppe $Pna2_1$ ($k2$); durch zweifache Achsverdoppelung ($a' = 2a$, $b' = 2b$, zentriert, $k2$) gelangt man von $Pmm2$ klassengleich zu $Cmm2$, und von dieser durch klassengleichen Abbau ($k2$) einer zweizähligen Achse zu $Pba2$.

Jede Raumgruppe ist eine maximale Untergruppe der vorausgehenden. Diese Symmetriebeziehungen rechtfertigen den Vergleich zwischen den Strukturen nicht nur der Verbindungen der Klasse Ag_8MX_6 , sondern darüberhinaus auch mit den Verbindungstypen der kubischen Laves-Phase, den Gashydraten und nichtmetallischen Verbindungen, deren Anionengitter aus Frank-Kasper-Polyedern aufgebaut wird.

Trotz des weitgehenden Symmetrieabbaus von $F\bar{4}3m$ nach z.B. $P1$ oder $Pba2$ bleibt die Topologie des Anionengitters in allen durchlaufenen Raumgruppen unverändert. Dies wird aus einem Vergleich der erwarteten und gefundenen Lageparameter der Anionen in den verschiedenen Raumgruppen (Tabelle 43) deutlich. Bevor dieser Vergleich durchgeführt wird, müssen aber die metrischen Verhältnisse der Elementarzellen verständlich dargestellt werden. Für die Verbindung Ag_8GeTe_6 wird die Metrik in allen realisierten Raumgruppen angegeben; d.h. aber in diesem Fall, daß sie auch in niedrigsymmetrischen Raumgruppen metrisch kubisch bleibt.

Raumgruppe	$Fd3m$	$F\bar{4}3m$	$R3m$	
	kubisch	kubisch	rhomboedr.	hexagonal
Achsen und Winkel	$a_k = 11.563$	$a_k = 11.563$	$a = 8.176$ $= a_k / \sqrt{2}$ $\alpha = 60.0^\circ$	$a = 8.176$ $= a_k / \sqrt{2}$ $c = 20.03$ $= a_k \sqrt{3}$
Z	4	4	1	3
allg. Punkt1.	192i	96i	6c	18c

Raumgruppe	$R3$		$R3c$	
	rhomboedr.	hexagonal	rhomboedr.	hexagonal
Achsen und Winkel	$a = 8.176$ $= a_k / \sqrt{2}$ $\alpha = 60.0^\circ$	$a = 8.176$ $= a_k / \sqrt{2}$ $c = 20.03$ $= a_k \sqrt{3}$	$a = 14.162$ $= a_k \sqrt{3} / 2$ $\alpha = 33.56^\circ$	$a = 8.176$ $= a_k / \sqrt{2}$ $c = 40.06$ $= 2a_k \sqrt{3}$
Z	1	3	2	6
allg. Punkt1.	3b	9b	6c	18b

Raumgruppe	Cc	$P1$
	monoklin	triklin
Achsen und Winkel	$a = 14.162$ $b = 8.176$ $c = 14.162$ $\beta = 109.47^\circ$	$a = 8.176$ $b = 8.176$ $c = 8.176$ $\alpha = 60.0^\circ$ $\beta = 60.0^\circ$ $\gamma = 60.0^\circ$
Z	4	1
allg. Punkt1.	4a	1a

	Raumgruppe $I\bar{4}m2$	Imm2	Pnm2 ₁	Pna2 ₁
	tetragonal	rhombisch	rhombisch	rhombisch
Achsen	$a=8.176 \text{ \AA}$	$a=8.176 \text{ \AA}$	$a=8.176 \text{ \AA}$	$a=16.352 \text{ \AA}$
und	$=a_k/\sqrt{2}$	$=a_k/\sqrt{2}$	$=a_k/\sqrt{2}$	$=a_k \sqrt{2}$
Winkel	$c=11.563 \text{ \AA}$	$b=8.176 \text{ \AA}$	$b=8.176 \text{ \AA}$	$b=8.176 \text{ \AA}$
	$=a_k$	$=a_k/\sqrt{2}$	$=a_k/\sqrt{2}$	$=a_k/\sqrt{2}$
		$c=11.563 \text{ \AA}$	$c=11.563 \text{ \AA}$	$c=11.563 \text{ \AA}$
		$=a_k$	$=a_k$	$=a_k$
Z	2	2	2	4
allg.	16j	8e	4b	4a
Punkt1.				

	Raumgruppe Pmm2	Cmm2	Pba2	C2 oder Cm
	rhombisch	rhombisch	rhombisch	monoklin
Achsen	$a=8.176 \text{ \AA}$	$a=16.352 \text{ \AA}$	$a=16.352 \text{ \AA}$	$a=14.1615 \text{ \AA}$
und	$=a_k/\sqrt{2}$	$=a_k \sqrt{2}$	$=a_k \sqrt{2}$	$=a_k \sqrt{3/2}$
Winkel	$b=8.176 \text{ \AA}$	$b=16.352 \text{ \AA}$	$b=16.352 \text{ \AA}$	$b=8.176 \text{ \AA}$
	$=a_k/\sqrt{2}$	$=a_k \sqrt{2}$	$=a_k \sqrt{2}$	$=a_k/\sqrt{2}$
	$c=11.563 \text{ \AA}$	$c=11.563 \text{ \AA}$	$c=11.563 \text{ \AA}$	$c=8.176 \text{ \AA}$
	$=a_k$	$=a_k$	$=a_k$	$=a_k/\sqrt{2}$
Z	2	8	8	2
allg.	4i	8f	4c	4c bzw. 4b
Punkt1.				

Wie Tabelle 42 zeigt treten bei den einzelnen Verbindungen durchaus Abweichungen von der kubischen Metrik auf. Sie sind aber gering und die Beziehungen zu einer idealisierten kubischen Elementarzelle sind in allen Fällen leicht zu erkennen.

Da bei den bisherigen Untersuchungen^{15,16,18)} nur im Debye-Scherrer-Verfahren gearbeitet wurde, ist es nicht verwunderlich, daß die geringen Abweichungen von der kubischen Metrik und Symmetrie nicht erkannt wurden.

Tabelle 42 Kristallsysteme der Ag_8MX_6 -Verbindungen

	Ag_8GeTe_6	Ag_8SnSe_6	Ag_8GeSe_6	Ag_8SiSe_6	Ag_8SnS_6	Ag_8SiS_6	Ag_8GeS_6
Kristallsystem	rhomboedr. o. kubisch γ^I	kubisch γ^I	kubisch γ^I	tetragonal γ^{II}	ortho- rhombisch β^V	ortho- rhombisch β^V	ortho- rhombisch β^V
Phase							
Achsen	$a = 8.176 \text{ \AA}$	$a = 11.148 \text{ \AA}$	$a = 10.991 \text{ \AA}$	$a = 7.706 \text{ \AA}$ $c = 11.014 \text{ \AA}$	$a = 15.317 \text{ \AA}$ $b = 15.127 \text{ \AA}$ $c = 10.713 \text{ \AA}$	$a = 14.963 \text{ \AA}$ $b = 15.123 \text{ \AA}$ $c = 10.464 \text{ \AA}$	$a = 15.177 \text{ \AA}$ $b = 14.952 \text{ \AA}$ $c = 10.608 \text{ \AA}$
Volumen	$V = 386.5 \text{ \AA}^3$	$V = 1385.4 \text{ \AA}^3$	$V = 1327.7 \text{ \AA}^3$	$V = 654.0 \text{ \AA}^3$	$V = 2483.8 \text{ \AA}^3$	$V = 2367.3 \text{ \AA}^3$	$V = 2407.2 \text{ \AA}^3$
Raumgruppe	$R\bar{3}$	$F\bar{4}3m$		$I\bar{4}m2$	$Pba2$	$Pna2_1$	$Pba2$
Kristallsystem	kubisch β^I	ortho- rhombisch β^{II}	ortho- rhombisch β^{III}	ortho- rhombisch β^{IV}			triklin
Phase							
Achsen	$a = 11.545 \text{ \AA}$	$a = 15.825 \text{ \AA}$ $b = 15.644 \text{ \AA}$ $c = 11.049 \text{ \AA}$	$a = 7.742 \text{ \AA}$ $b = 7.852 \text{ \AA}$ $c = 10.925 \text{ \AA}$	$a = 15.421 \text{ \AA}$ $b = 15.491 \text{ \AA}$ $c = 11.035 \text{ \AA}$			$a = 7.512 \text{ \AA}$ $b = 7.516 \text{ \AA}$ $c = 7.514 \text{ \AA}$ $V = 300.2 \text{ \AA}^3$
Volumen	$V = 1538.8 \text{ \AA}^3$	$V = 2735.4 \text{ \AA}^3$	$V = 664.2 \text{ \AA}^3$	$V = 2636.2 \text{ \AA}^3$			
Raumgruppe		$Cmm2$	$Pnm2_1$	$P***$			$P1$ $\alpha = 60.03^\circ$ $\beta = 60.04^\circ$ $\gamma = 60.04^\circ$

Im Folgenden sind einige häufig gebrauchte Matrizen zur Umrechnung von Achsabschnitten und Koordinaten angegeben. Dabei ist zu beachten, daß die Zelle rechtshändig bleibt.

Matrix: kubisch flächenzentriert rhomboedrisch R3 oder R3m

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

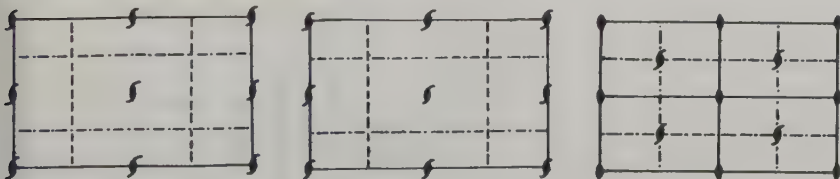
Matrix: kubisch flächenzentriert tetragonal $I\bar{4}m2$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Matrix: kubisch flächenzentriert monoklin Cc

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -1 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Bei der Transformation von Atomparametern in klassengleichen Raumgruppen muß man vor allem die Ursprungsverschiebung beachten. So sind z.B. für den Übergang von $Pna2_1$ nach $Imm2$ zwei Ursprungsverschiebungen notwendig:



$$Pna2_1 \xrightarrow{\begin{matrix} a' = a/2 \\ y' = y + \frac{1}{4} \end{matrix}} Pnm2_1 \xrightarrow{\begin{matrix} x'' = x' + \frac{1}{4} \\ y'' = y' - \frac{1}{2} \end{matrix}} Imm2$$

In Tabelle 43 wird ein Vergleich der erwarteten und gefundenen Anionenlageparameter für die Ag_8MX_6 -Verbindungen durchgeführt. Wie die Anionen kann man auch die Lücken der Laves-Phase in allen Untergruppen von $\text{Fd}3\text{m}$ beschreiben. Da aber immer nur ein kleiner Teil von ihnen besetzt ist, kann man keine genauen Voraussagen über die Kationenverteilung machen. Deswegen werden in Tabelle 44 die besetzbaren Kationenpunktlagen (= Tetraedermitten) nur für die Raumgruppen $\text{Fd}3\text{m}$ und $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ angegeben. Ein Vergleich des idealisierten und nach $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ übertragenen (vgl. Tabelle 29) Silbergitters der Verbindung Ag_8GeTe_6 (Raumgruppe $\text{R}3$) mit den möglichen Tetraederlücken zeigt auch, daß die Punktlagen erheblich voneinander abweichen und die Ag-Atome statistisch nicht die Tetraedermitten besetzen, sondern in Richtung einer Fläche oder Kante verschoben sind. Mit in den Vergleich einbezogen werden auch die Anionenteilgitter einiger in der Literatur⁴⁴⁻⁴⁷⁾ beschriebener ternärer und quaternärer Sulfide, deren weitgehende Analogie zum Argyrodit bisher nicht erkannt wurde.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß Frank-Kasper-Polyeder als Strukturelemente ternärer und quaternärer Chalkogenide eine ähnliche Bedeutung haben können wie die dichtesten Kugelpackungen. Im Bereich kationenreicher Chalkogenide scheinen sie sogar bevorzugt zu sein. Wie die untersuchten Beispiele zeigen, ist die geometrisch ideale Anordnung der Anionen so günstig, daß sie auch bei weitgehender Variation der chemischen Zusammensetzung erhalten bleibt.

Tabelle 43 Vergleich berechneter und gefundener Anionengitter
(RG:=Raumgruppe)

berechnet	gefunden
Fd3m B in 16d: $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$; $\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}$; 8 A in 8a: $0, 0, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$;	MgCu₂ RG: Fd3m 16 Cu in 16d: x, x, x; mit $x = \frac{5}{8}$ 8 Mg in 8a
F43m 4 X in 4a: 0, 0, 0; 4 X in 4c: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; 16 X in 16e: $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$; $\frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}$; 4 M in 4b: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$;	Cd₁₃P₄S₂₂J₄⁴⁴⁾ RG: F43m 4 S1 in 4a 4 S2 in 4c 16 S in 16e: x, x, x; mit $x = 0.6186$ 4 P in 4b
	γ-I-Ag₈SnSe₆^{24)*} RG: F43m 4 Se in 4b: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; 4 Se in 4d: $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$; 16 Se in 16e: x, x, x; mit $x = 0.129$ 4 Sn in 4a: 0, 0, 0. *Ursprung um $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ verschoben
R3m 1 X in 1a: 0, 0, 0; 1 X in 1a: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; 1 X in 1a: $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$; 3 X in 3b: $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}$; $\frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}$; 1 M in 1a: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$;	

Fortsetzung Tabelle 43

berechnet	gefunden
R3	γ-Ag₈GeTe₆ RG: R3
1 X in 1a: 0,0,0;	Te1 in 1a: x,x,x; mit x = 0
1 X in 1a: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$;	Te2 in 1a: x,x,x; mit x = 0.618
1 X in 1a: $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$;	Te3 in 1a: x,x,x; mit x = 0.255
3 X in 3b: $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$;	Te4 in 3b: x,y,z; mit x = 0.617
$\frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}$;	y = 0.620
1 M in 1a: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$;	z = 0.115
	Ge in 1a: x,x,x; mit x = 0.491
Cc	Cd₄GeS₆^{45)*} RG: Cc
4 X in 4a: 0,0,0;0,0, $\frac{1}{2}$;	alle Atome in 4a: x,y,z;
4 X in 4a: $\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, 0, \frac{5}{8}$;	x, $\bar{y}, \frac{1}{2}+z$.
4 X in 4a: $\frac{15}{16}, 0, \frac{5}{16}$;	x y z
$\frac{15}{16}, 0, \frac{13}{16}$;	S1 0.858 0.981 0.796
4 X in 4a: $\frac{11}{16}, \frac{1}{4}, \frac{5}{16}$;	S2 0.622 0.736 0.800
$\frac{11}{16}, \frac{3}{4}, \frac{13}{16}$;	S3 0.677 0.755 0.494
4 x in 4a: $\frac{11}{16}, \frac{3}{4}, \frac{5}{16}$;	S4 0.890 0.483 0.829
$\frac{11}{16}, \frac{1}{4}, \frac{13}{16}$;	S5 0.857 0.278 0.560
4 X in 4a: $\frac{11}{16}, 0, \frac{1}{16}$;	S6 0.551 0.276 0.615
$\frac{11}{16}, 0, \frac{9}{16}$;	Ge 0.434 0.730 0.747
4 M in 4a: $\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0, \frac{3}{4}$;	*Ursprung um x=0.32, y=0.27, z=0.0 verschoben
	Cd₄SiS₆^{46)**} RG: Cc
	alle Atome in 4a
	x y z
	S1 0.206 0.026 0.018
	S2 0.993 0.251 0.185
	S3 0.367 0.271 0.306
	S4 0.431 0.261 0.988
	S5 0.176 0.489 0.485
	S6 0.175 0.774 0.256
	Si 0.248 0.732 0.439
	** Ursprung um x=0.0, y=0.77, z=0. verschoben

Fortsetzung Tabelle 43

berechnet	gefunden
$I\bar{4}m2$ 2 X in 2b: $0,0,\frac{1}{2}$; 2 X in 2c: $0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$; 8 X in 8i: $\frac{1}{4},0,\frac{1}{8}$; 2 M in 2a: $0,0,0$; *Ursprung in $F\bar{4}3m$ um $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ verschoben	γ $II-Ag_8SiSe_6$ RG: $I\bar{4}m2$ 2 Se in 2b 2 Se in 2c 8 Se in 8i mit $x=0.2535$ und $z=0.1257$ 2 Si in 2a
Imm2 2 X in 2a: $0,0,\frac{1}{2}$; 2 X in 2b: $0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$; 4 X in 4c: $\frac{1}{4},0,\frac{1}{8}$; 4 X in 4d: $0,\frac{1}{4},\frac{7}{8}$; 2 M in 2a: $0,0,0$;	
$Pnm2_1$ 2 X in 2a: $\frac{3}{4},0,\frac{1}{4},\frac{1}{2},\frac{3}{4}$; 2 X in 2a: $\frac{1}{4},0,0,\frac{3}{4},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; 2 X in 2a: $\frac{1}{2},0,\frac{5}{8},\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{8}$; 2 X in 2a: $0,0,\frac{5}{8},0,\frac{1}{2},\frac{1}{8}$; 4 X in 4b: $\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{8},\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{8}$; $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{8},\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{7}{8}$; 2 M in 2a: $\frac{1}{4},0,\frac{1}{2},\frac{3}{4},\frac{1}{2},0$; *Ursprung gegenüber Imm2 um $x'=x+\frac{1}{4}$, $y'=y-\frac{1}{2}$ verschoben	β $III-Ag_8GeSe_6$ RG: $Pnm2_1$ Atome in 2a: $0,y,z;\frac{1}{2},\bar{y},\frac{1}{2}+z$; und 4b: $x,y,z;\bar{x},y,z$; $\frac{1}{2}-x,\bar{y},\frac{1}{2}+z;\frac{1}{2}+x,\bar{y},\frac{1}{2}+z$. 2 Se in 2a mit $x=0.75$ und $z=0.25$ 2 Se in 2a mit $x=0.25$ und $z=0.0$ 2 Se in 2a mit $x=0.50$ und $z=0.62$ 2 Se in 2a mit $x=0.0$ und $z=0.62$ 4 Se in 4b mit $x=0.25,y=0.25,z=0.38$ 2 Ge in 2a mit $x=0.25$ und $z=0.50$

Fortsetzung Tabelle 43

berechnet	gefunden																								
Pna2₁ 4 X in 4a: $\frac{3}{8}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$; 4 X in 4a: $\frac{1}{8}, \frac{3}{4}, 0$; 4 X in 4a: $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{8}$; 4 X in 4a: $\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{5}{8}$; 4 X in 4a: $\frac{1}{8}, 0, \frac{3}{8}$; 4 X in 4a: $\frac{3}{8}, 0, \frac{7}{8}$; 4 M in 4a: $\frac{1}{8}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}$; *Ursprung gegenüber Pnm2₁ um $y = -\frac{1}{4}$ verschoben	Ag₈SiS₆³²⁾ RG: Pna2₁ alle Atome in 4a: $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$. <table><thead><tr><th>x</th><th>y</th><th>z</th></tr></thead><tbody><tr><td>S1 0.3773</td><td>0.7337</td><td>0.2762</td></tr><tr><td>S2 0.1140</td><td>0.6890</td><td>0.0162</td></tr><tr><td>S3 0.2641</td><td>0.2665</td><td>0.1490</td></tr><tr><td>S4 0.4900</td><td>0.2809</td><td>0.1469</td></tr><tr><td>S5 0.3778</td><td>0.5057</td><td>0.9117</td></tr><tr><td>S6 0.3723</td><td>0.0431</td><td>0.9104</td></tr><tr><td>Si 0.3765</td><td>0.2706</td><td>0.0273</td></tr></tbody></table>	x	y	z	S1 0.3773	0.7337	0.2762	S2 0.1140	0.6890	0.0162	S3 0.2641	0.2665	0.1490	S4 0.4900	0.2809	0.1469	S5 0.3778	0.5057	0.9117	S6 0.3723	0.0431	0.9104	Si 0.3765	0.2706	0.0273
x	y	z																							
S1 0.3773	0.7337	0.2762																							
S2 0.1140	0.6890	0.0162																							
S3 0.2641	0.2665	0.1490																							
S4 0.4900	0.2809	0.1469																							
S5 0.3778	0.5057	0.9117																							
S6 0.3723	0.0431	0.9104																							
Si 0.3765	0.2706	0.0273																							
Cmm2 2 X in 2a: $0, 0, \frac{1}{2}$; 2 X in 2b: $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; 4 X in 4e: $0, \frac{1}{8}, \frac{7}{8}$; 4 X in 4e: $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; 4 X in 4e: $0, \frac{3}{8}, \frac{7}{8}$; 4 X in 4d: $\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{8}$; 4 X in 4c: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$; 4 X in 4d: $\frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4}$; 4 X in 4d: $\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{8}$; 8 X in 8f: $\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$; 8 X in 8f: $\frac{3}{8}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}$;																									

Fortsetzung Tabelle 43

berechnet	gefunden
Pba2 2 X in 2a: $0,0,\frac{1}{2}$; 2 X in 2b: $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; 4 X in 4c: $0,\frac{1}{8},\frac{7}{8}$; 4 X in 4c: $0,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; 4 X in 4c: $0,\frac{3}{8},\frac{7}{8}$; 4 X in 4c: $\frac{1}{8},0,\frac{1}{8}$; 4 X in 4c: $\frac{1}{4},\frac{1}{4},0$; 4 X in 4c: $\frac{1}{4},0,\frac{3}{4}$; 4 X in 4c: $\frac{1}{4},\frac{3}{8},\frac{3}{8}$; 4 X in 4c: $\frac{3}{8},0,\frac{1}{8}$; 4 X in 4c: $\frac{3}{8},\frac{1}{4},\frac{5}{8}$; 4 X in 4c: $\frac{3}{4},\frac{7}{8},\frac{3}{8}$; 4 X in 4c: $\frac{7}{8},\frac{3}{4},\frac{5}{8}$; 2 M in 2a: $0,0,0$; 2 M in 2a: $0,\frac{1}{2},0$; 4 M in 4c: $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$;	β-Ag₈GeS₆ RG: Pba2 Atome in 2a: $0,0,z$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$; und 2b: $0,\frac{1}{2},z$; $\frac{1}{2},0,z$; und 4c: x,y,z; $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,z$; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,z$. S1 0.0 0.0 0.5404 S2 0.0 0.5 0.5226 S3 0.0010 0.1247 0.8751 S4 0.0106 0.2407 0.2452 S5 0.9995 0.3885 0.8808 S6 0.1291 0.9710 0.1359 S7 0.2451 0.3019 0.9919 S8 0.2602 0.0178 0.7535 S9 0.2533 0.3855 0.3932 S10 0.3702 0.9757 0.1281 S11 0.3774 0.2371 0.6386 S12 0.7536 0.8935 0.3597 S13 0.8749 0.7640 0.6299 Ge1 0.0 0.0 0.0044 Ge2 0.0 0.5 0.0085 Ge3 0.2549 0.2330 0.5091
P1 1 X in 1a: $0,0,0$; 1 X in 1a: $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; 1 X in 1a: $\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8}$; 1 X in 1a: $\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{1}{8}$; 1 X in 1a: $\frac{5}{8},\frac{1}{8},\frac{5}{8}$; 1 X in 1a: $\frac{1}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8}$; 1 M in 1a: $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$;	Ag₈GeS₆ triklin RG: P1 alle Atome in 1a: x,y,z. S1 0.0318 0.9691 0.9977 S2 0.2537 0.2548 0.2571 S3 0.6259 0.6224 0.6151 S4 0.6316 0.6557 0.1086 S5 0.6348 0.1056 0.6492 S6 0.1153 0.6354 0.6540 Ge 0.4999 0.5094 0.4975

Tabelle 44 Lücken in Frank-Kasper-Polyederstrukturen

Fd3m

96 Lücken in 96g: x, x, z mit $x = \frac{3}{8}$ und $z = \frac{1}{4}$

32 Lücken in 32e: x, x, x mit $x = \frac{3}{8}$

8 Lücken in 8b: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

F $\bar{4}$ 3m

48 Lücken in 48h: x, x, z mit $x = \frac{3}{8}$ und $z = \frac{1}{4}$

48 Lücken in 48h: x, x, z mit $x = \frac{3}{8}$ und $z = \frac{1}{2}$

16 Lücken in 16e: x, x, x mit $x = \frac{3}{8}$

16 Lücken in 16e: x, x, x mit $x = \frac{7}{8}$

4 Lücken in 4d: $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$

4 Lücken in 4b: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

F $\bar{4}$ 3m "idealisiertes" γ^I -Ag₈GeTe₆:

4 Ge in 4b: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

statistisches Ag in 48h: x, x, z mit $x = 0.826$ und $z = 0.001$

statistisches Ag in 48h: x, x, z mit $x = 0.437$ und $z = 0.223$

statistisches Ag in 48h: x, x, z mit $x = 0.599$ und $z = 0.331$

statistisches Ag in 48h: x, x, z mit $x = 0.422$ und $z = 0.812$

statistisches Ag in 48h: x, x, z mit $x = 0.652$ und $z = 0.917$

statistisches Ag in 24g: x, $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ mit $x = 0.457$

statistisches Ag in 24f: x, 0, 0 mit $x = 0.224$

D 4. Ionenleitvermögen von Ag_8GeTe_6

Eine wesentliche Eigenschaft von Ag_8GeTe_6 ist das relativ hohe Ionenleitvermögen. Es ähnelt dem der Hochtemperaturmodifikationen der binären Silberchalkogenide und -halogenide. In diesen liegen starre Anionengitter vor, über deren Lücken die Silberionen statistisch verteilt sind. Wichtig ist dabei, daß für die Kationen eine möglichst große Zahl energetisch äquivalenter Lücken zur Verfügung steht. Der Übergang eines Kations von einer Lücke in die andere wird um so leichter erfolgen, je weniger sich die Anordnung der Anionen dabei verändert. Das bedeutet, daß Anionenpolyeder besonders günstig sind, bei denen sich die Abstände Polyedermitte-Polyederecke und Flächenmitte-Polyederecke wenig unterscheiden.

Anionen-anordnung um das Kation	KZ eines Atoms in			R Verhältniszahl
	Zentrum	Fläche	Kante	
Würfel	8	4	2	0.817
Oktaeder	6	3	2	0.817
Tetraeder	4	3	2	0.942

Wie man sieht, ist das bei Tetraedern eher der Fall als bei Oktaedern oder Würfeln. Beim Übergang aus einer Lücke zur nächsten muß sich die Koordinationszahl des Kations zumindest kurzzeitig verändern. Auch diese Änderungen sind beim Tetraeder am geringsten. Deswegen besitzen im allgemeinen Strukturen mit vielen Tetraederlücken ein besseres Ionenleitvermögen als solche mit höher koordinierten Lücken. Diese Betrachtungen erklären auch die Sonderstellung der Silberverbindungen.

Für Silber sind die Koordinationszahlen 2,3 und 4 nahezu gleich günstig. Es ist deshalb für eine Wanderung über Tetraederlücken das ideale Ion.

Betrachtet man die bisherigen Untersuchungen über die Strukturen ionenleitender Silberverbindungen, kann man unabhängig von

der Anordnung der Anionen einige Gemeinsamkeiten finden:

1. Die Verteilung der Silberionen ist nicht gleichmäßig. Auffällig ist eine besondere Bevorzugung von Tetraederlücken. Silberionen in Oktaederlücken sind im allgemeinen nicht oder nur geringfügig am Leitungsmechanismus beteiligt.
2. Die Wanderung der Silberionen erfolgt bevorzugt über flächenverknüpfte Tetraeder.
3. Wenn in einem Anionengitter regelmäßige und verzerrte Tetraederlücken nebeneinander vorhanden sind, besetzen die beweglichen Ionen vorwiegend die verzerrten, die nicht beweglichen dagegen vorwiegend die regelmäßigen Tetraederlücken.

Verallgemeinert man diese Ergebnisse, so kann man schließen, daß Ionenleitung in einem ternären Silberchalkogenid besonders dann auftreten sollte, wenn dessen Anionengitter sehr viele Tetraederlücken neben sehr wenig oder gar keinen Oktaederlücken enthält und wenn die Tetraederlücken überwiegend verzerrt und miteinander über gemeinsame Flächen verknüpft sind. Besondere Beständigkeit ist zusätzlich dann zu erwarten, wenn eine dichte Packung vorliegt. Gerade diese Bedingungen werden aber nahezu ideal von Anionengittern erfüllt, die aus Frank-Kasper-Polyedern aufgebaut sind.

Ober den Mechanismus der Platzwechselvorgänge gibt es in der Literatur⁴⁸⁻⁵⁴⁾ mehrere Vorstellungen:

1. Ein ungeordnetes Fluktuieren ("geschmolzenes" Kationenteilgitter).
2. Eine Domänenstruktur mit schnell beweglichen Domänenwänden. Die experimentellen Ergebnisse erlauben zur Zeit noch keine eindeutige Entscheidung für den einen oder anderen Mechanismus. Sicher ist nur, daß die Vorgänge in hohem Maße kooperativ erfolgen müssen. Röntgenographische Verfahren können nur eine "Momentaufnahme" von der Wanderung des Kationenteilgitters liefern. Das erklärt auch, warum bei der Untersuchung verschiedener Kristalle immer wieder leicht unterschiedliche Ag-Positionen gefunden werden.

E Experimentelles

E 1. Darstellung der Verbindungen Ag_8MX_6

E 1.1. Hochtemperatursynthese

In der neueren Literatur^{15,16,18)} wurden die Ag_8MX_6 -Verbindungen immer durch Zusammenschmelzen der Komponenten und anschließendes Tempern dargestellt. Da bei dieser Methode immer einheitliche Substanzen erzielt wurden, lehnte man sich bei der Präparation eng an die Literatur an.

Als Ausgangsprodukte wurden folgende Elemente verwendet:

Ag-Späne (Schuchardt, 99.999 %ig),

Schwefel, gepulvert (Merck, p.A.),

Selen, schwarz, gepulvert (Merck),

Tellur, gepulvert (Schuchardt, 99-99.5 %ig),

Germanium, gepulvert (Merck),

Silicium, Halbleiterqualität (Schuchardt, 99.999 %ig),

Zinn, gekörnt (Merck, p.A.).

Die Elemente wurden im stöchiometrischen Verhältnis in eine mit Wasser und Aceton gesäuberte Quarzampulle von 9 oder 12 mm Durchmesser eingewogen. Diese wurde zuerst mit Argon gespült, dann an einer Öldiffusionspumpe evakuiert, um auch Spuren von Sauerstoff bei der Reaktion auszuschließen, und dann am Sauerstoffgebläse abgeschmolzen. Das Gemenge wurde im Ofen wegen des Partialdrucks von Schwefel, Selen bzw. Tellur langsam aufgeheizt. Dabei reagierten die Elemente wahrscheinlich erst einmal zu den binären Sulfiden, Seleniden oder Telluriden ab. Nach dem langsamen Aufheizen auf 500°C - 600°C in 24 Stunden wurde dann die Temperatur noch einmal schneller auf etwa 1000°C - 1050°C gesteigert, je nach dem Schmelzpunkt der Verbindung. Die maximale Temperatur lag jedesmal etwa 100°C - 150°C über dem Schmelzpunkt. Sie wurde ca. 24 Stunden beibehalten. Dann erniedrigte man die Temperatur auf 750°C - 800°C und temperierte mindestens 14 Tage. Abweichende Temperaturreihen sind jeweils

bei den einzelnen Verbindungen angegeben; ebenso die Kristallisierungsgeschwindigkeit und allenfalls auftretende sonstige Schwierigkeiten. Ag_8GeTe_6 wurde bei 560°C getempert (Schmelzpunkt des Tellur 452°C , der Verbindung 645°C).

Nachdem sich die gewünschten Kristalle gebildet hatten, wurde die Quarzampulle aus dem Ofen genommen und an der Luft abgekühlt. In etwa 10 Minuten war sie kalt. Die Ampulle wurde geritzt, aufgebrochen und entleert, was meist ohne Schwierigkeiten möglich war, da die Verbindung als mehr oder weniger kristalliner Klumpen an einem Ende der Ampulle zu finden war. Nur manchmal hatten sich kleine Einkristalle an der Glaswand abgesetzt. Sie ließen sich aber leicht ablösen. Die Verbindungen Ag_8MX_6 sind einheitlich (Guinierdiagramm ohne Fremdlinien), ihre Farbe ist grau-schwarz bis silbrig metallisch glänzend, je nach Kristallisationszustand; sie sind sehr hart und spröde.

Wegen dieser Eigenschaften mußten sie bei der Guinier-Präparation gleichzeitig mit Fett zerrieben werden. Dadurch wurde der Fettfilm auf der Trägerfolie zwar etwas dicker als allgemein üblich, doch wird das Ergebnis wegen des guten Streuvermögens der Verbindungen im niedrigen Winkelbereich dadurch kaum beeinträchtigt. Erst ab $\theta \sim 30^\circ$ ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) sinkt die Intensität stark ab.

E 1.2. Hydrothermalsynthese

Da bei der Darstellung über dem Schmelzpunkt immer die Hochtemperaturphase erzeugt wird, die beim schnellen Abkühlen meist erhalten bleibt, wurde nach einer Darstellungsmethode bei niedrigeren Temperaturen gesucht.

Die in der Natur vorkommenden Minerale Argyrodit und Canfieldit sind wahrscheinlich aus leicht saurer Lösung entstanden. Die Verbindung Ag_8GeS_6 wurde von Nagel²³⁾ hergestellt. Er wandelte

das von Rabenau und Rau³³⁾ angegebenen Verfahren speziell auf die Verbindung Ag_8GeS_6 abgestimmt ab. Dabei wurden zwei neue Synthesemöglichkeiten für Argyrodit erprobt: Die Hydrothermalsynthese aus den Elementen mit konzentrierter Salzsäure und die hydrothermale Umwandlung der ternären Verbindung im sauren Milieu.

Nach zweiwöchiger Umsetzung von Ag, Ge und S in konzentrierter Salzsäure bei 200°C und 300 bar waren schön ausgebildete hellrote Kristalle neben einer pulverförmigen schwarzen Substanz entstanden. Es handelte sich bei beiden um ternäre oder quaternäre Verbindungen, da in Guinieraufnahmen keine Linien der binären Phasen der drei eingesetzten Elemente oder der Elemente selbst gefunden wurden.

Nach der Umsetzung der bei hohen Temperaturen hergestellten reinen Verbindung Ag_8GeS_6 in konzentrierter Salzsäure bei 300°C und 500 bar hatte sich das eingesetzte graue Pulver in hellrote und dunkelrote Verbindungen umgewandelt, die in Form gut ausgebildeter Kristalle vorlagen. Die hellrote Verbindung, die bei dieser hydrothermalen Umwandlung entstand, ist kristallchemisch identisch mit den roten Kristallen, die durch Hydrothermalsynthese aus den Elementen erhalten wurden. Bei der dunkelroten Verbindung handelt es sich um Ag_8GeS_6 . Ein Einkristall wurde am automatischen Diffraktometer vermessen.

E 2. Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung der Kristallstrukturen

E 2.1. Pulvertechnik

Alle Proben wurden in Guinier-Kammern der Firma R. Huber, Typ 641, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, mit einem Johannsen-Monochromator ausgeblendet und fokussiert, untersucht. Diese Aufnahmetechnik bietet bei kurzen Belichtungszeiten eine hohe Auflösung der Reflexe und eine interne Eichmöglichkeit mit einem Standard.

E 2.2. Indizierung und Gitterkonstantenbestimmung

Auf den Filmen wurden mit einem Koinzidenzmaßstab (Firma Hartmann und Braun, Typ 941) die Thetawerte auf ± 0.03 mm ermittelt. Aufnahmetechnische Fehler wurden durch eine Eichung mit Germanium ($a = 5.6576 \text{ \AA}$) korrigiert. Die kubischen Gitterkonstanten der Verbindungen waren aus der Literatur bekannt. Nachdem die Symmetrien der Verbindung auf Grund von Weißenberg- und Precessionaufnahmen festgelegt waren, konnten mit einem Indizier- und Verfeinerungsprogramm (E.Ecker und N.Hoffmann, Mineralogisches Institut Uni Karlsruhe) die zunächst nur grob erhaltenen Gitterkonstanten verfeinert werden.

Das Volumen der Elementarzelle errechnet sich zu:

$$V_{EZ} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\alpha \cdot \sin\beta \cdot \sin\gamma$$

E 2.3. Bestimmung der Dichte und der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

Die experimentellen Dichtebestimmungen wurden in einem 1 ml-Pyknometer mit Toluol als Sperrflüssigkeit durchgeführt. Bei einer Einwaage von 500-700 mg betrug der Meßfehler maximal ± 2 %. Aus dem Volumen der Elementarzelle (V_{EZ}), dem Molekulargewicht der Verbindung (MG) sowie der experimentell bestimmten Dichte ($\rho_{exp.}$) errechnet sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu:

$$Z = \frac{\rho_{exp.} \cdot N_L \cdot V_{EZ}}{MG}; \quad N_L = \text{Loschmidtsche Zahl}$$

Die röntgenographische Dichte folgt aus:

$$\rho_{r\ddot{o}} = \frac{Z \cdot MG}{N_L \cdot V_{EZ}}$$

E 2.4. Bestimmung der relativen Intensitäten

Soweit Intensitäten aus Pulveraufnahmen verwendet wurden, wurden diese mit einem Strichgraukeil abgeschätzt. Die so erhaltenen Intensitäten wurden ohne weitere Korrekturen

eingesetzt.

Die Einkristalle wurden mit automatischen Einkristalldiffraktometern vermessen. Bis auf das triklone Ag_8GeS_6 , das am Nonius-Diffraktometer CAD-4 gemessen wurde, wurden alle anderen Messungen auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer AED durchgeführt. Im letzteren Fall wurden die relativen Intensitäten nach der 5-Punkt-Methode³⁴⁾ bestimmt. Dabei wird zweimal die integrale Bruttointensität und zweimal die integrale Untergrundintensität gemessen. Aus der Differenz dieser beiden Werte ergibt sich die Nettointensität eines Reflexes. Reflexe, bei denen der Quotient IUP:

$$I_{UP} = \frac{I_U}{(I_P + 1)}$$

I_U = integrale Untergrundintensität
 I_P = integrale Bruttointensität

größer als 0.7 oder 0.8 war, wurden nicht zur Verfeinerung der Strukturparameter verwendet. Bei allen Intensitäten handelt es sich um relative Intensitäten mit willkürlich gewähltem Standard. Sie lassen sich mit einem Skalierungsfaktor K^2 an die absoluten Intensitäten angleichen. Die Berechnung des Skalierungsfaktors K erfolgt aus den berechneten und beobachteten Strukturamplituden.

E 2.5. Strukturbestimmung

E 2.5.1. Pattersonsynthese

Die Lageparameter der Anionen wurden aus Pattersonsynthesen abgeleitet. Die Pattersonsynthese ist eine Fouriersynthese mit F_{hkl}^2 als Koeffizienten.

Es gilt:

$$P_{u,v,w} = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hu + kv + lw)} ;$$

mit u, v, w = Koordinaten des Pattersonraumes

und h, k, l = Millersche Indizes.

Die Pattersonsynthese läßt sich deuten als vektorielles Abbild der Atomverteilung im Kristall. Nennt man die einzelnen

Atome eines Kristalls A, B, C, D..., dann sind folgende interatomare Vektoren möglich:

AA	AB	AC	AD	
BA	BB	BC	BD	
CA	CB	CC	CD	
DA	DB	DC	DD	
.	.	.	.	
.	.	.	.	

Ist n die Zahl der Atome, so beträgt die Zahl der interatomaren Vektoren n^2 . Verschiebt man diese Vektoren derart, daß sie von einem gemeinsamen Ursprung ausgehen, dann stellen die Spitzen der Vektoren Maxima der Pattersonfunktion dar. Das integrale Volumen eines solchen Maximums entspricht dem Produkt $Z_A \cdot Z_B$, wenn Z_A , Z_B die Elektronenzahlen der Atome A und B sind. Die an der Hauptdiagonale der obigen Matrix gespiegelten Elemente BA, AB usw. sind durch Zentrosymmetrie miteinander verknüpft. Die Diagonalelemente selbst repräsentieren Vektoren, die zu einem Punkt entartet sind und im Ursprung zusammenfallen. Die für Pattersonsynthesen typische hohe Intensität des Nullpunktspeaks ergibt sich demnach zu

$$V_{000} = \sum_n Z_n^2 \quad \text{mit} \quad n = \text{Zahl der Atome} \\ Z_n = \text{Zahl der Elektronen des } n\text{-ten Atoms.}$$

Die analytische Darstellung eines Vektors, der zwei Atome verbindet, erhält man aus der Differenz der Atomkoordinaten, die in der üblichen Weise als Bruchteile der kristallographischen Achsen definiert sind. Der Vektor zwischen den Punkten $x_1 y_1 z_1$ und $x_2 y_2 z_2$ im Kristallraum erhält im Pattersonraum die Koordinaten

$$u = x_1 - x_2; \quad v = y_1 - y_2; \quad w = z_1 - z_2.$$

Durch Kombination der durch die Raumgruppensymmetrie vorgegebenen Punktlagen erhält man so die Koordinaten der Pattersonmaxima als Funktion der Atomkoordinaten.

E 2.5.2. Fourier- und Differenzfouriersynthese

Zur Überprüfung des Modells wurden Fourier- und Differenzfouriersynthesen verwendet.

Die Elektronendichte ρ_{xyz} am Punkt x, y, z der Elementarzelle läßt sich nach folgender Gleichung berechnen, wenn Betrag $|F|$ und Phasenwinkel α der Struktur Faktoren F_{hkl} bekannt sind.

$$\begin{aligned}\rho_{x,y,z} &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi (hx+ky+lz-\alpha'_{hkl}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i (hx+ky+lz)}.\end{aligned}$$

Der Strukturfaktor F_{hkl} ist gegeben durch

$$\begin{aligned}F_{hkl} &= |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}} = |F_{hkl}| e^{2\pi i \alpha'_{hkl}}; \\ &= \sum_j f_j e^{2\pi i (hX_j + kY_j + lZ_j)}\end{aligned}$$

Während die Strukturamplitude $|F_{hkl}|$ aus den gemessenen Intensitäten bestimmt werden kann, läßt sich der Phasenwinkel α und damit der Strukturfaktor F im allgemeinen nur bei Kenntnis der Atomparameter berechnen.

In der Differenzfouriersynthese wird statt der Strukturamplitude $|F_{hkl}|$ die Differenz aus beobachteten und berechneten Strukturamplituden $|F_{beob.}| - |F_{ber.}|$ verwendet.

Die Atomformfaktoren für Ag, Ge, Si, Sn, Se, S und Te wurden den International Tables³⁵⁾ entnommen.

E 2.5.3. Verfeinerung der Strukturparameter

Die Strukturen wurden durch Anpassung der berechneten F-Werte an die beobachteten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Dabei stand das Programm von G.Sheldrick

zur Verfügung. Bei allen Verfeinerungen wurde stets mit der vollen Matrix gerechnet.

Da die Strukturen zwar nicht zentrosymmetrisch waren, aber eine Pseudozentrosymmetrie aufwiesen, wurde, wie es für einen solchen Fall vorgesehen ist, mit einem sog. "damping factor" gerechnet. Er verbessert die Konvergenz der Verfeinerungszyklen, braucht aber mehr Rechenzeit.

Da im Verlauf der Verfeinerung bei den einzelnen Verbindungen immer wieder starke Korrelationen auftraten, wird die Abhängigkeit der Korrelationskoeffizienten aufgezeigt³⁶⁾.

Man kann zeigen, daß b_{ij} , das ij -te Element der inversen Matrix, ein Maß für die gegenseitige Abhängigkeit oder Korrelation der Parameter i und j ist. Der Korrelationskoeffizient ist durch die Gleichung

$$\delta_{ij} = b_{ij} / \sqrt{b_{ii}} \sqrt{b_{jj}}$$

definiert. Bei der Verfeinerung von Kristallstrukturen über least-squares-Zyklen ist es oft wichtig, die Größen der Korrelationskoeffizienten zwischen den verschiedenen Parametern zu kennen. Wenn die Korrelationskoeffizienten groß sind, kann die gegenseitige Abhängigkeit der Parameter die Verfeinerung ernstlich beeinträchtigen oder sie verlangsamen. Im Extremfall läßt sie die Resultate von aufeinanderfolgenden Zyklen oszillieren. In solchen Fällen rechnet man immer mit der vollen Matrix, da die Außerdiagonalelemente wichtig sind, um eine korrekte Verfeinerung zu ergeben.

Korrelationskoeffizienten können von 0 bis 1 gehen; im letzteren Fall hängen die zwei Parameter völlig voneinander ab und einer kann eliminiert werden, so es die Symmetrie der Verbindung zuläßt. Als Regel gilt, daß Korrelationskoeffizienten aus least-squares-Zyklen kleiner als 0.2 sein sollen und wenig Schwierigkeiten in völlig verfeinerten Strukturen bereiten. Die prinzipiellen Ausnahmen bilden die Koeffizienten zwischen Skalierungs-

und Temperatur-Parameter, zwischen Atomlageparametern, wenn die interaxialen Winkel stark (d.h. 10^0) von 90^0 abweichen, und zwischen Atomen, die exakt oder angenähert durch Symmetrielemente verbunden sind, die nicht Teil der Raumgruppensymmetrie sind. Das kann z.B. bei Pseudosymmetrie, Domänenstrukturen oder ähnlichen Verzwillingungen, oder bei Verwendung einer nicht korrekten, zu wenig symmetrischen Raumgruppe der Fall sein.

Der verwendete isotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch:

$$\gamma_{iso} = e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad \text{und} \quad U_{iso} = \sqrt{B / 8\pi^2}.$$

Die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors sind durch die folgende Darstellung des Temperaturfaktors definiert:

$$\gamma = e^{-2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} h k a^* b^* + 2U_{13} h l a^* c^* + 2U_{23} k l b^* c^*)}.$$

Als Maß für die Übereinstimmung diene der konventionelle Richtigkeitsquotient R:

$$R = \frac{\sum |F_{beob.} - F_{ber.}|}{\sum |F_{beob.}|}.$$

F 1. Tabelle 45 Beobachtete und berechnete Strukturaktoren für triklinen Ag_8GeS_6

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	0	0	28	32	2	3	0	26	25	8	6	0	9	13
2	0	0	151	157	3	3	0	22	44	-3	7	0	13	13
3	0	0	72	28	4	3	0	28	32	-2	7	0	16	12
4	0	0	70	45	5	3	0	18	24	0	7	0	31	24
5	0	0	54	41	6	3	0	14	20	1	7	0	10	14
6	0	0	42	35	7	3	0	14	4	2	7	0	27	26
7	0	0	30	21	8	3	0	5	9	3	7	0	14	16
8	0	0	27	29	9	3	0	7	6	4	7	0	11	22
-8	1	0	12	12	-6	4	0	12	15	5	7	0	11	5
-6	1	0	7	13	-5	4	0	11	8	6	7	0	17	15
-5	1	0	18	23	-4	4	0	17	40	7	7	0	12	5
-4	1	0	27	29	-3	4	0	15	17	-1	8	0	13	5
-3	1	0	21	25	-2	4	0	12	55	0	8	0	28	23
-2	1	0	53	38	-1	4	0	29	29	1	8	0	17	12
-1	1	0	24	20	0	4	0	15	47	2	8	0	24	24
0	1	0	32	39	1	4	0	20	36	3	8	0	8	10
1	1	0	6	19	2	4	0	14	64	5	8	0	12	8
2	1	0	41	44	3	4	0	12	48	3	9	0	8	8
3	1	0	26	18	4	4	0	63	84	4	9	0	6	12
4	1	0	25	28	5	4	0	42	25	-5	-8	1	12	2
5	1	0	16	12	6	4	0	30	36	-4	-8	1	9	6
6	1	0	23	25	7	4	0	10	8	-3	-8	1	9	1
7	1	0	10	9	8	4	0	7	11	-2	-8	1	14	12
8	1	0	17	13	9	4	0	6	12	0	-8	1	12	15
-7	2	0	16	15	-5	5	0	17	15	-5	-7	1	16	9
-6	2	0	11	15	-4	5	0	11	18	-4	-7	1	9	10
-5	2	0	9	3	-3	5	0	20	16	-2	-7	1	16	13
-4	2	0	49	52	-2	5	0	11	13	-1	-7	1	15	14
-3	2	0	24	29	-1	5	0	20	19	0	-7	1	8	5
-2	2	0	130	137	0	5	0	57	21	1	-7	1	18	13
-1	2	0	57	45	1	5	0	16	22	-6	-6	1	16	10
0	2	0	167	135	2	5	0	38	38	-5	-6	1	13	6
1	2	0	47	37	3	5	0	19	21	-4	-6	1	22	21
2	2	0	93	72	4	5	0	42	35	-3	-6	1	18	14
3	2	0	27	45	5	5	0	2	8	-2	-6	1	21	24
4	2	0	29	65	6	5	0	8	24	-1	-6	1	13	16
5	2	0	4	33	7	5	0	10	10	0	-6	1	7	16
6	2	0	24	63	8	5	0	12	6	2	-6	1	15	11
7	2	0	25	20	-4	6	0	12	17	4	-6	1	15	14
8	2	0	23	26	-3	6	0	10	8	-8	-5	1	12	9
9	2	0	5	7	-2	6	0	12	13	-7	-5	1	14	10
-7	3	0	13	11	-1	6	0	8	9	-6	-5	1	13	11
-6	3	0	9	6	0	6	0	42	34	-5	-5	1	7	14
-5	3	0	18	12	1	6	0	25	24	-4	-5	1	19	16
-4	3	0	15	27	2	6	0	61	62	-3	-5	1	28	24
-3	3	0	41	33	3	6	0	16	14	-2	-5	1	16	8
-2	3	0	25	27	4	6	0	32	41	-1	-5	1	37	34
-1	3	0	24	22	5	6	0	7	9	0	-5	1	20	16
0	3	0	21	21	6	6	0	9	22	1	-5	1	24	28
1	3	0	31	31	7	6	0	16	9	2	-5	1	12	10

Fortsetzung Tabelle 45

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
3	-5	1	13	9	-1	-1	1	44	44	6	2	1	34	30
4	-5	1	8	16	0	-1	1	25	24	7	2	1	10	3
5	-5	1	8	5	1	-1	1	48	44	8	2	1	14	15
-7	-4	1	9	5	2	-1	1	40	28	-6	3	1	5	8
-6	-4	1	21	23	3	-1	1	47	32	-5	3	1	14	6
-5	-4	1	18	11	4	-1	1	17	22	-4	3	1	10	8
-4	-4	1	42	23	5	-1	1	36	15	-3	3	1	16	12
-3	-4	1	6	8	6	-1	1	11	11	-2	3	1	9	9
-2	-4	1	20	12	8	-1	1	7	7	-1	3	1	46	29
-1	-4	1	17	23	-8	0	1	13	12	0	3	1	28	29
0	-4	1	29	23	-7	0	1	4	1	1	3	1	56	61
1	-4	1	17	20	-6	0	1	6	6	2	3	1	39	18
2	-4	1	38	37	-5	0	1	18	12	3	3	1	66	57
3	-4	1	13	18	-4	0	1	26	33	4	3	1	23	17
4	-4	1	25	26	-3	0	1	20	10	5	3	1	16	19
5	-4	1	6	12	-2	0	1	50	37	6	3	1	15	23
-8	-3	1	7	12	-1	0	1	21	12	7	3	1	19	13
-7	-3	1	10	7	0	0	1	20	35	8	3	1	14	18
-6	-3	1	16	15	1	0	1	6	6	9	3	1	14	9
-5	-3	1	25	24	2	0	1	46	33	-6	4	1	14	16
-4	-3	1	7	5	3	0	1	29	30	-5	4	1	8	8
-3	-3	1	40	51	4	0	1	28	33	-4	4	1	24	26
-2	-3	1	25	31	5	0	1	16	10	-2	4	1	17	20
-1	-3	1	48	46	6	0	1	23	29	1	4	1	16	14
0	-3	1	24	23	7	0	1	9	4	0	4	1	28	31
1	-3	1	28	29	8	0	1	17	18	1	4	1	23	27
2	-3	1	17	23	-7	1	1	17	8	2	4	1	49	43
3	-3	1	18	23	-6	1	1	10	9	3	4	1	25	20
4	-3	1	8	17	-5	1	1	22	20	4	4	1	41	39
5	-3	1	25	10	-4	1	1	16	8	5	4	1	6	8
6	-3	1	6	11	-3	1	1	26	32	6	4	1	26	23
7	-3	1	14	7	-2	1	1	27	24	7	4	1	17	9
-8	-2	1	13	12	-1	1	1	29	41	-5	5	1	9	5
-7	-2	1	15	12	0	1	1	4	24	-4	5	1	6	4
-6	-2	1	19	18	1	1	1	27	34	-3	5	1	24	15
-5	-2	1	15	9	2	1	1	22	24	-2	5	1	12	5
-4	-2	1	16	7	3	1	1	51	40	1	5	1	37	24
-3	-2	1	23	21	4	1	1	21	21	0	5	1	16	5
-2	-2	1	62	42	5	1	1	26	23	1	5	1	29	28
-1	-2	1	38	26	6	1	1	18	14	2	5	1	17	20
0	-2	1	57	51	9	1	1	13	5	3	5	1	20	18
1	-2	1	30	31	-6	2	1	15	19	4	5	1	8	17
2	-2	1	48	43	-5	2	1	10	9	5	5	1	43	16
3	-2	1	9	12	-4	2	1	35	35	6	5	1	18	22
4	-2	1	17	24	-3	2	1	16	9	7	5	1	21	16
6	-2	1	12	11	-2	2	1	44	59	8	5	1	10	11
-8	-1	1	8	8	-1	2	1	36	20	0	6	1	24	23
-7	-1	1	15	7	0	2	1	44	37	1	6	1	20	29
-6	-1	1	11	4	1	2	1	25	9	2	6	1	39	29
-5	-1	1	34	17	2	2	1	48	46	3	6	1	17	10
-4	-1	1	15	13	3	2	1	37	8	4	6	1	29	25
-3	-1	1	44	34	4	2	1	44	54	5	6	1	18	6
-2	-1	1	38	12	5	2	1	15	6	6	6	1	7	11

Fortsetzung Tabelle 45

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
7	6	1	13	7	-6	-4	2	27	34	6	-1	2	20	16
8	6	1	15	13	-5	-4	2	21	21	7	-1	2	16	15
9	6	1	11	9	-4	-4	2	30	33	8	-1	2	13	10
-3	7	1	14	7	-3	-4	2	27	24	-7	0	2	15	15
-2	7	1	7	8	-2	-4	2	21	24	-6	0	2	11	15
-1	7	1	15	12	-1	-4	2	19	22	-5	0	2	9	8
0	7	1	12	15	0	-4	2	54	52	-4	0	2	46	50
1	7	1	7	7	1	-4	2	39	30	-3	0	2	22	21
2	7	1	12	15	2	-4	2	61	57	-2	0	2	120	136
3	7	1	21	15	3	-4	2	21	21	-1	0	2	52	50
4	7	1	19	17	4	-4	2	17	19	0	0	2	157	139
5	7	1	22	18	6	-4	2	4	5	1	0	2	46	36
6	7	1	13	9	-6	-3	2	15	16	2	0	2	99	67
7	7	1	16	11	-5	-3	2	7	11	3	0	2	64	47
8	7	1	12	9	-4	-3	2	27	24	4	0	2	64	67
-1	8	1	7	10	-3	-3	2	19	18	5	0	2	36	37
0	8	1	18	14	-2	-3	2	17	31	6	0	2	59	64
2	8	1	16	5	-1	-3	2	10	17	7	0	2	25	19
3	8	1	15	5	0	-3	2	26	26	8	0	2	23	26
4	8	1	10	10	1	-3	2	17	24	9	0	2	6	4
6	8	1	16	14	2	-3	2	28	39	-7	1	2	6	10
7	8	1	11	7	3	-3	2	16	21	-6	1	2	15	16
1	9	1	13	13	4	-3	2	21	21	-5	1	2	11	8
2	9	1	8	6	5	-3	2	18	14	-4	1	2	35	45
3	9	1	13	11	7	-3	2	10	14	-3	1	2	15	12
4	9	1	8	6	-7	-2	2	14	20	-2	1	2	42	56
6	9	1	12	12	-6	-2	2	15	21	-1	1	2	36	20
-4	-7	2	15	15	-5	-2	2	19	23	0	1	2	40	48
-2	-7	2	15	20	-4	-2	2	17	18	1	1	2	23	32
-1	-7	2	6	7	-3	-2	2	18	17	2	1	2	48	41
0	-7	2	16	12	-2	-2	2	63	65	3	1	2	41	26
1	-7	2	7	5	-1	-2	2	50	50	4	1	2	47	43
-6	-6	2	9	20	0	-2	2	127	130	5	1	2	16	25
-5	-6	2	15	9	1	-2	2	51	59	6	1	2	37	21
-4	-6	2	27	35	2	-2	2	66	60	7	1	2	10	16
-3	-6	2	16	15	3	-2	2	20	18	8	1	2	15	6
-2	-6	2	17	24	4	-2	2	18	22	-7	2	2	7	3
-1	-6	2	11	13	5	-2	2	21	16	-6	2	2	22	24
1	-6	2	15	14	6	-2	2	17	27	-5	2	2	25	16
2	-6	2	24	17	7	-2	2	15	11	-4	2	2	56	57
3	-6	2	12	10	-7	-1	2	3	11	-3	2	2	35	33
-7	-5	2	5	2	-6	-1	2	11	16	-2	2	2	58	64
-6	-5	2	14	16	-5	-1	2	10	14	-1	2	2	56	51
-4	-5	2	22	26	-4	-1	2	16	37	0	2	2	84	74
-3	-5	2	8	15	-3	-1	2	9	13	1	2	2	40	27
-2	-5	2	21	21	-2	-1	2	45	54	2	2	2	147	135
-1	-5	2	12	10	-1	-1	2	28	35	3	2	2	53	43
1	-5	2	13	17	0	-1	2	55	45	4	2	2	124	140
2	-5	2	26	20	1	-1	2	40	39	5	2	2	24	29
3	-5	2	16	18	2	-1	2	67	37	6	2	2	49	54
4	-5	2	16	18	3	-1	2	25	31	7	2	2	10	11
5	-5	2	10	11	4	-1	2	18	15	8	2	2	11	16
-7	-4	2	16	10	5	-1	2	16	22	9	2	2	16	15

Fortsetzung Tabelle 45

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
-6	3	2	12	16	7	6	2	27	22	-4	-3	3	18	14
-5	3	2	15	10	8	6	2	26	30	-3	-3	3	16	32
-4	3	2	19	30	9	6	2	15	13	-2	-3	3	16	20
-3	3	2	14	16	-2	7	2	16	23	-1	-3	3	18	30
-2	3	2	17	28	-1	7	2	14	10	0	-3	3	44	33
-1	3	2	22	23	0	7	2	26	22	1	-3	3	19	30
0	3	2	62	25	1	7	2	12	7	2	-3	3	17	16
1	3	2	37	9	2	7	2	10	22	3	-3	3	16	34
2	3	2	54	41	3	7	2	11	9	4	-3	3	18	11
3	3	2	30	33	4	7	2	21	24	5	-3	3	17	17
4	3	2	46	32	6	7	2	22	30	6	-3	3	11	8
5	3	2	9	10	8	7	2	16	20	-7	-2	3	9	4
6	3	2	16	16	-1	8	2	13	7	-6	-2	3	6	4
7	3	2	10	13	0	8	2	24	23	-5	-2	3	17	7
8	3	2	12	15	1	8	2	15	11	-4	-2	3	20	26
9	3	2	8	8	2	8	2	17	19	-3	-2	3	15	8
-5	4	2	14	16	4	8	2	18	24	-2	-2	3	36	30
-4	4	2	17	19	5	8	2	16	17	-1	-2	3	17	11
-3	4	2	19	23	6	8	2	27	31	0	-2	3	26	27
-2	4	2	16	21	7	8	2	15	10	1	-2	3	9	5
-1	4	2	19	16	0	9	2	4	12	2	-2	3	18	24
0	4	2	62	69	2	9	2	17	13	3	-2	3	20	24
1	4	2	48	49	4	9	2	16	21	4	-2	3	28	20
2	4	2	135	129	5	9	2	7	9	5	-2	3	8	12
3	4	2	50	40	6	9	2	7	17	6	-2	3	16	21
4	4	2	66	70	-2	-7	3	7	1	-7	-1	3	13	11
5	4	2	19	22	-1	-7	3	14	10	-6	-1	3	8	8
6	4	2	18	26	0	-7	3	14	5	-5	-1	3	23	17
7	4	2	19	22	-4	-6	3	15	12	-3	-1	3	15	25
8	4	2	16	20	-3	-6	3	10	3	-2	-1	3	15	16
9	4	2	15	19	-1	-6	3	6	5	-1	-1	3	25	28
-4	5	2	6	15	1	-6	3	5	6	0	-1	3	20	6
-3	5	2	17	17	2	-6	3	12	16	1	-1	3	48	40
-2	5	2	20	20	-5	-5	3	12	10	2	-1	3	25	20
-1	5	2	16	14	-3	-5	3	16	19	3	-1	3	42	38
0	5	2	36	35	-2	-5	3	18	12	5	-1	3	27	20
1	5	2	17	18	-1	-5	3	14	18	6	-1	3	17	13
2	5	2	26	29	0	-5	3	11	13	7	-1	3	11	2
3	5	2	10	13	1	-5	3	13	14	8	-1	3	7	12
4	5	2	19	29	2	-5	3	16	14	-7	0	3	12	5
5	5	2	19	13	3	-5	3	8	13	-6	0	3	9	9
6	5	2	27	20	4	-5	3	8	11	-5	0	3	18	18
8	5	2	16	15	-6	-4	3	15	16	-4	0	3	13	16
-3	6	2	8	4	-3	-4	3	17	4	-3	0	3	37	33
-2	6	2	16	21	-2	-4	3	11	16	-2	0	3	22	12
-1	6	2	20	15	-1	-4	3	8	3	-1	0	3	21	16
0	6	2	59	60	0	-4	3	16	33	0	0	3	74	23
1	6	2	37	24	1	-4	3	12	16	1	0	3	31	36
2	6	2	52	58	2	-4	3	11	29	2	0	3	68	39
3	6	2	19	14	3	-4	3	15	4	3	0	3	57	35
4	6	2	18	36	6	-4	3	5	7	4	0	3	41	47
5	6	2	28	33	-6	-3	3	9	6	5	0	3	20	22
6	6	2	32	31	-5	-3	3	15	25	6	0	3	15	21

Fortsetzung Tabelle 45

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
7	0	3	13	1	4	4	3	29	33	0	9	3	7	7
-5	1	3	12	14	5	4	3	16	15	1	9	3	12	15
-4	1	3	10	15	6	4	3	16	17	3	9	3	6	16
-3	1	3	16	18	8	4	3	24	20	4	9	3	10	19
-2	1	3	8	7	10	4	3	14	12	5	9	3	6	7
-1	1	3	43	24	-4	5	3	5	6	7	9	3	16	10
0	1	3	26	29	-3	5	3	16	15	3	10	3	13	8
1	1	3	51	53	-2	5	3	6	8	4	10	3	7	8
2	1	3	38	20	-1	5	3	26	23	5	10	3	9	2
3	1	3	67	57	0	5	3	18	19	-3	-6	4	5	4
4	1	3	25	19	1	5	3	18	12	-1	-6	4	9	11
5	1	3	18	21	2	5	3	9	13	0	-6	4	14	19
6	1	3	15	26	3	5	3	25	30	1	-6	4	4	11
7	1	3	20	13	4	5	3	17	20	-4	-5	4	11	8
8	1	3	15	17	5	5	3	37	38	-2	-5	4	6	13
-5	2	3	14	13	6	5	3	16	13	-1	-5	4	5	8
-4	2	3	19	21	7	5	3	19	21	0	-5	4	12	15
-3	2	3	14	12	8	5	3	16	15	1	-5	4	10	12
-2	2	3	16	12	9	5	3	7	5	2	-5	4	16	16
-1	2	3	21	18	10	5	3	9	12	-5	-4	4	7	6
0	2	3	57	30	-4	6	3	7	11	-4	-4	4	8	12
1	2	3	35	10	-3	6	3	10	12	-2	-4	4	17	24
2	2	3	50	47	-2	6	3	15	17	-1	-4	4	25	20
3	2	3	28	17	-1	6	3	17	18	0	-4	4	38	43
4	2	3	49	48	0	6	3	16	16	1	-4	4	26	28
5	2	3	9	10	1	6	3	16	17	2	-4	4	17	23
6	2	3	17	26	2	6	3	18	12	3	-4	4	11	10
8	2	3	12	9	3	6	3	43	17	5	-4	4	11	11
9	2	3	8	7	4	6	3	19	9	-4	-3	4	11	17
-4	3	3	14	5	5	6	3	16	10	-3	-3	4	14	6
-3	3	3	14	27	6	6	3	16	14	-2	-3	4	20	21
-2	3	3	18	22	7	6	3	18	20	0	-3	4	16	22
-1	3	3	36	48	8	6	3	15	15	1	-3	4	8	16
0	3	3	47	35	-3	7	3	3	3	2	-3	4	21	18
1	3	3	56	65	-1	7	3	10	4	3	-3	4	18	11
2	3	3	27	45	0	7	3	13	13	4	-3	4	11	13
3	3	3	70	57	1	7	3	21	21	5	-3	4	10	13
4	3	3	22	24	2	7	3	11	12	6	-3	4	15	12
5	3	3	23	22	3	7	3	16	22	7	-2	4	6	10
6	3	3	41	37	4	7	3	9	7	-4	-2	4	16	26
7	3	3	15	22	5	7	3	21	19	-3	-2	4	19	19
8	3	3	19	17	6	7	3	18	16	-2	-2	4	55	62
9	3	3	9	9	7	7	3	10	7	-1	-2	4	35	34
10	3	3	7	9	9	7	3	15	10	0	-2	4	50	49
-5	4	3	7	1	-1	8	3	8	3	1	-2	4	18	17
-4	4	3	10	12	0	8	3	6	6	2	-2	4	20	25
-3	4	3	16	2	1	8	3	16	10	3	-2	4	28	23
-2	4	3	25	26	3	8	3	20	22	4	-2	4	33	37
-1	4	3	7	24	4	8	3	26	15	5	-2	4	22	17
0	4	3	38	36	5	8	3	18	19	6	-2	4	28	35
1	4	3	23	24	6	8	3	17	18	7	-2	4	15	10
2	4	3	46	49	7	8	3	11	7	-6	-1	4	9	13
3	4	3	22	9	8	8	3	12	12	-4	-1	4	24	25

Fortsetzung Tabelle 45

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
-2	-1	4	35	37	9	2	4	15	17	1	7	4	18	14
-1	-1	4	16	13	-4	3	4	9	18	2	7	4	20	24
0	-1	4	28	27	-3	3	4	16	17	3	7	4	8	8
1	-1	4	17	3	-2	3	4	25	32	4	7	4	15	32
2	-1	4	19	27	0	3	4	36	38	5	7	4	12	11
3	-1	4	8	19	1	3	4	21	24	6	7	4	21	26
4	-1	4	44	29	2	3	4	42	37	7	7	4	14	7
5	-1	4	18	16	3	3	4	21	13	9	7	4	6	4
6	-1	4	22	20	4	3	4	26	30	10	7	4	7	4
7	-1	4	9	11	5	3	4	16	10	-1	8	4	9	6
8	-1	4	11	4	6	3	4	18	16	1	8	4	9	7
-6	0	4	12	20	7	3	4	6	16	2	8	4	16	20
-5	0	4	9	14	8	3	4	24	17	3	8	4	25	19
-4	0	4	36	44	10	3	4	15	7	4	8	4	38	38
-3	0	4	14	18	-3	4	4	10	8	5	8	4	5	21
-2	0	4	48	46	-2	4	4	29	31	6	8	4	17	24
-1	0	4	26	16	-1	4	4	39	24	7	8	4	10	11
0	0	4	70	51	0	4	4	57	77	8	8	4	8	11
1	0	4	29	30	1	4	4	37	34	9	8	4	10	12
2	0	4	64	64	2	4	4	57	68	1	9	4	9	3
3	0	4	43	41	3	4	4	27	21	2	9	4	16	20
4	0	4	67	81	4	4	4	66	48	3	9	4	9	12
5	0	4	45	36	5	4	4	26	37	4	9	4	11	19
6	0	4	33	35	6	4	4	49	46	5	9	4	6	11
8	0	4	6	7	7	4	4	15	24	6	9	4	7	14
-6	1	4	12	13	8	4	4	37	44	8	9	4	10	13
-5	1	4	9	10	10	4	4	12	19	3	10	4	14	13
-4	1	4	22	28	-4	5	4	9	12	4	10	4	14	16
-2	1	4	16	29	-3	5	4	8	8	5	10	4	9	9
-1	1	4	15	7	-2	5	4	20	32	6	10	4	4	7
0	1	4	25	42	-1	5	4	16	20	7	10	4	6	8
1	1	4	21	22	0	5	4	39	33	-2	-5	5	7	7
2	1	4	46	44	1	5	4	6	8	-1	-5	5	9	3
3	1	4	24	27	2	5	4	17	20	0	-5	5	17	10
4	1	4	42	26	3	5	4	16	11	-4	-4	5	7	10
6	1	4	28	11	4	5	4	28	33	-2	-4	5	16	18
7	1	4	18	17	5	5	4	17	7	-1	-4	5	10	8
8	1	4	11	11	6	5	4	38	31	0	-4	5	6	22
9	1	4	8	9	8	5	4	23	18	2	-4	5	7	15
-3	2	4	14	18	-3	6	4	14	6	3	-4	5	5	7
-4	2	4	16	21	-2	6	4	25	26	4	-4	5	10	11
-3	2	4	19	17	-1	6	4	19	16	-3	-3	5	7	11
-2	2	4	16	18	0	6	4	28	37	-2	-3	5	15	10
-1	2	4	15	15	1	6	4	26	21	-1	-3	5	12	7
0	2	4	58	67	2	6	4	17	35	0	-3	5	20	6
1	2	4	44	49	3	6	4	18	23	1	-3	5	25	16
2	2	4	122	132	4	6	4	20	52	2	-3	5	20	4
3	2	4	46	48	5	6	4	27	34	3	-3	5	16	21
4	2	4	67	65	6	6	4	20	60	5	-3	5	12	8
5	2	4	18	26	7	6	4	21	21	6	-3	5	12	9
6	2	4	18	21	8	6	4	16	26	-5	-2	5	10	9
7	2	4	20	30	-2	7	4	14	18	-4	-2	5	15	19
8	2	4	18	20	0	7	4	6	15	-3	-2	5	15	10

Fortsetzung Tabelle 45

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
-2	-2	5	25	18	3	2	5	10	9	4	6	5	35	23
-1	-2	5	11	5	4	2	5	18	29	5	6	5	19	16
0	-2	5	10	16	5	2	5	20	19	6	6	5	24	26
1	-2	5	12	5	6	2	5	29	23	7	6	5	11	9
2	-2	5	21	17	7	2	5	6	10	8	6	5	13	12
4	-2	5	23	31	8	2	5	17	25	9	6	5	9	7
5	-2	5	12	16	-4	3	5	6	4	-1	7	5	15	15
6	-2	5	16	18	-3	3	5	16	22	0	7	5	10	8
-4	-1	5	6	5	-2	3	5	7	9	1	7	5	20	19
-2	-1	5	12	4	-1	3	5	24	24	3	7	5	20	16
-1	-1	5	23	25	0	3	5	18	29	4	7	5	10	9
0	-1	5	19	18	1	3	5	16	16	7	7	5	27	24
1	-1	5	37	25	2	3	5	9	17	8	7	5	15	14
2	-1	5	16	9	3	3	5	23	19	9	7	5	16	17
3	-1	5	28	26	4	3	5	16	20	-1	8	5	10	6
4	-1	5	19	11	5	3	5	36	30	0	8	5	11	8
5	-1	5	7	13	6	3	5	16	24	1	8	5	10	22
6	-1	5	14	13	7	3	5	21	18	2	8	5	15	14
7	-1	5	16	5	8	3	5	17	16	3	8	5	19	20
8	-1	5	11	9	9	3	5	7	2	4	8	5	24	20
-5	0	5	17	13	10	3	5	9	10	5	8	5	20	8
-4	0	5	12	13	-4	4	5	11	13	6	8	5	12	19
-3	0	5	18	10	-3	4	5	6	14	7	8	5	16	11
-2	0	5	9	2	-2	4	5	20	21	8	8	5	6	5
-1	0	5	18	6	-1	4	5	16	20	9	8	5	9	13
0	0	5	55	23	0	4	5	40	26	1	9	5	9	8
1	0	5	16	3	1	4	5	7	20	3	9	5	8	2
2	0	5	37	39	2	4	5	18	26	5	9	5	11	11
3	0	5	20	22	3	4	5	15	14	6	9	5	10	14
4	0	5	44	37	4	4	5	26	23	7	9	5	16	14
6	0	5	6	15	5	4	5	16	16	8	9	5	8	10
7	0	5	10	8	6	4	5	38	37	3	10	5	10	5
8	0	5	12	12	7	4	5	12	21	5	10	5	19	10
-5	1	5	8	4	8	4	5	26	26	6	10	5	9	2
-3	1	5	23	18	9	4	5	6	7	7	10	5	7	14
-2	1	5	11	6	-3	5	5	10	10	-1	-4	6	14	13
-1	1	5	35	22	-2	5	5	9	10	0	-4	6	14	14
0	1	5	16	6	-1	5	5	7	4	1	-4	6	9	8
1	1	5	28	26	1	5	5	40	25	2	-4	6	7	8
2	1	5	16	10	2	5	5	17	19	-3	-3	6	8	10
3	1	5	19	19	3	5	5	34	36	-1	-3	6	7	8
4	1	5	6	8	4	5	5	15	9	0	-3	6	9	3
5	1	5	45	22	5	5	5	51	34	1	-3	6	9	3
6	1	5	18	17	6	5	5	18	15	2	-3	6	7	10
7	1	5	22	14	8	5	5	18	18	3	-3	6	11	9
8	1	5	10	11	9	5	5	10	16	4	-3	6	15	11
-3	2	5	10	3	10	5	5	18	12	5	-3	6	12	10
-3	2	5	16	12	-3	6	5	11	9	-3	-2	6	13	14
-2	2	5	18	21	-2	6	5	15	15	-2	-2	6	22	21
-1	2	5	15	17	0	6	5	7	3	-1	-2	6	14	9
0	2	5	34	22	1	6	5	18	14	0	-2	6	11	17
1	2	5	15	13	2	6	5	25	16	1	-2	6	12	18
2	2	5	23	28	3	6	5	14	15	2	-2	6	18	29

Fortsetzung Tabelle 45

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
3	-2	6	17	20	3	3	6	40	21	1	8	6	15	6
4	-2	6	28	34	4	3	6	17	14	2	8	6	26	28
5	-2	6	15	16	5	3	6	16	13	3	8	6	15	13
-3	-1	6	5	6	6	3	6	16	12	4	8	6	17	26
-2	-1	6	15	15	7	3	6	19	22	7	8	6	16	18
-1	-1	6	9	4	8	3	6	17	8	8	8	6	25	17
2	-1	6	20	17	-3	4	6	14	13	2	9	6	15	14
3	-1	6	17	19	-2	4	6	25	28	5	9	6	9	15
4	-1	6	23	20	-1	4	6	20	21	3	10	6	7	3
5	-1	6	13	13	0	4	6	28	32	5	10	6	10	9
6	-1	6	16	9	1	4	6	25	14	6	10	6	12	10
7	-1	6	12	10	2	4	6	16	30	7	10	6	15	11
-3	0	6	10	3	3	4	6	17	27	0	-3	7	13	4
-2	0	6	11	19	4	4	6	48	54	1	-3	7	15	8
0	0	6	40	42	5	4	6	36	32	0	-2	7	16	7
1	0	6	23	27	6	4	6	57	62	2	-2	7	15	17
2	0	6	58	64	7	4	6	21	20	4	-2	7	16	16
3	0	6	16	26	8	4	6	16	25	-2	-1	7	4	1
4	0	6	32	31	9	4	6	7	12	-1	-1	7	16	12
7	0	6	17	13	-3	5	6	12	10	1	-1	7	14	9
-4	1	6	8	13	-2	5	6	15	24	2	-1	7	16	14
-3	1	6	10	11	0	5	6	7	22	3	-1	7	11	7
-2	1	6	12	22	1	5	6	17	11	4	-1	7	9	9
-1	1	6	10	8	2	5	6	25	25	5	-1	7	16	10
0	1	6	22	28	3	5	6	14	12	6	-1	7	11	7
1	1	6	18	22	4	5	6	34	35	-3	0	7	11	6
2	1	6	36	27	5	5	6	18	25	-1	0	7	6	10
3	1	6	15	18	6	5	6	22	24	0	0	7	20	12
4	1	6	28	18	7	5	6	12	12	1	0	7	10	7
5	1	6	18	12	8	5	6	13	12	2	0	7	26	15
7	1	6	13	14	10	5	6	10	2	4	0	7	11	15
8	1	6	16	8	-2	6	6	7	14	5	0	7	10	11
9	1	6	11	9	-1	6	6	16	10	6	0	7	18	11
-3	2	6	6	7	2	6	6	29	38	-1	1	7	14	10
-2	2	6	15	27	3	6	6	14	18	0	1	7	6	16
-1	2	6	19	20	4	6	6	54	63	2	1	7	11	7
0	2	6	54	61	5	6	6	21	26	3	1	7	21	16
1	2	6	35	31	6	6	6	40	40	4	1	7	18	15
2	2	6	49	47	7	6	6	7	13	5	1	7	23	23
3	2	6	17	12	8	6	6	11	17	6	1	7	14	14
4	2	6	18	27	9	6	6	10	20	7	1	7	16	15
5	2	6	27	27	10	6	6	14	13	8	1	7	13	13
6	2	6	32	37	-1	7	6	7	10	-3	2	7	9	11
7	2	6	22	22	0	7	6	15	17	-2	2	7	14	13
8	2	6	28	34	1	7	6	12	7	-1	2	7	14	13
9	2	6	15	12	2	7	6	21	30	0	2	7	24	9
-4	3	6	4	11	3	7	6	16	17	1	2	7	11	3
-3	3	6	11	6	4	7	6	19	26	2	2	7	10	3
-2	3	6	15	24	5	7	6	10	9	4	2	7	20	23
-1	3	6	17	19	7	7	6	9	11	5	2	7	7	8
0	3	6	15	23	8	7	6	15	12	6	2	7	23	30
1	3	6	14	17	10	7	6	14	7	7	2	7	11	9
2	3	6	17	16	0	8	6	8	11	8	2	7	16	18

Fortsetzung Tabelle 45

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
-3	3	7	5	10	7	8	7	6	10	8	8	8	11	11
-1	3	7	8	5	8	8	7	16	14	9	8	8	11	14
0	3	7	14	12	3	9	7	15	9	0	8	8	11	16
1	3	7	19	14	5	9	7	16	6	2	8	8	15	24
3	3	7	15	24	6	9	7	5	7	3	8	8	16	19
4	3	7	9	11	7	9	7	15	3	4	8	8	23	27
5	3	7	20	24	8	9	7	6	10	5	8	8	18	12
6	3	7	18	18	6	10	7	14	9	6	8	8	12	20
7	3	7	11	6	7	10	7	14	13	7	8	8	16	8
8	3	7	10	19	0	-1	8	13	6	8	8	8	5	2
9	3	7	16	5	2	-1	8	13	8	1	8	8	14	13
-2	4	7	15	10	3	-1	8	7	5	2	6	3	5	28
0	4	7	10	3	4	-1	8	10	7	3	6	3	6	16
1	4	7	17	9	-1	0	8	12	18	4	6	3	6	24
2	4	7	19	15	0	0	8	26	30	5	6	3	12	10
4	4	7	15	23	1	0	8	17	22	6	6	3	11	19
5	4	7	11	13	2	0	8	24	19	7	6	3	15	19
6	4	7	20	24	3	0	8	7	10	3	6	3	14	16
7	4	7	15	10	4	0	8	7	8	9	6	3	4	17
8	4	7	10	12	5	0	8	12	18	1	7	3	1	11
-1	5	7	14	9	6	0	8	9	15	4	7	3	9	23
0	5	7	11	14	-1	1	8	7	6	5	7	3	13	6
1	5	7	20	12	0	1	8	16	15	6	7	3	4	15
2	5	7	7	16	1	1	8	6	4	3	7	3	17	15
3	5	7	19	17	2	1	8	15	15	9	7	3	8	15
4	5	7	10	17	4	1	8	9	8	2	8	3	7	15
5	5	7	9	18	5	1	8	9	14	4	8	3	6	17
7	5	7	25	11	6	1	8	16	10	6	8	3	1	23
8	5	7	16	20	0	2	8	22	21	7	8	3	17	15
9	5	7	15	11	1	2	8	14	11	6	8	3	7	23
-1	6	7	11	5	2	2	8	12	16	9	8	3	12	11
0	6	7	15	11	3	2	8	12	20	3	9	3	11	10
1	6	7	12	13	4	2	8	17	25	4	9	3	1	11
2	6	7	21	15	5	2	8	17	24	5	9	3	6	3
3	6	7	17	11	6	2	8	27	31	6	9	3	13	14
4	6	7	20	21	7	2	8	15	19	8	9	3	13	15
5	6	7	10	6	8	2	8	9	13	4	0	9	6	5
6	6	7	7	13	0	3	8	5	12	1	1	9	13	12
8	6	7	14	14	1	3	8	14	3	2	1	9	6	8
10	6	7	15	14	2	3	8	12	18	3	1	9	12	12
0	7	7	13	9	3	3	8	19	8	4	1	9	7	7
1	7	7	16	8	4	3	8	24	23	2	2	9	16	5
3	7	7	10	12	5	3	8	18	14	3	2	9	5	11
4	7	7	13	8	6	3	8	16	14	4	2	9	15	16
5	7	7	24	16	7	3	8	9	7	5	2	9	6	12
6	7	7	10	13	8	3	8	12	7	6	2	9	15	15
7	7	7	29	19	-1	4	8	9	8	0	3	9	6	10
9	7	7	15	10	0	4	8	6	9	1	3	9	13	13
10	7	7	12	10	1	4	8	9	12	2	3	9	6	11
1	8	7	11	9	3	4	8	24	26	3	3	9	10	14
2	8	7	15	12	4	4	8	37	42	5	3	9	7	9
3	8	7	9	5	5	4	8	24	23	6	3	9	11	13
5	8	7	15	5	6	4	8	17	20	7	3	9	16	8
6	8	7	15	4	7	4	8	10	7	8	3	9	12	14

F 2. Tabelle 46 Beobachtete und berechnete Strukturaktoren von
 triklinem Ag_8GeS_6 nach Vergleich mit Ag_8GeTe_6

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
1	0	0	30	26	1	3	0	33	34	6	6	0	10	12
2	0	0	161	168	2	3	0	70	60	7	6	0	17	14
3	0	0	77	67	3	3	0	56	57	8	6	0	10	13
4	0	0	75	65	4	3	0	41	39	-3	7	0	14	13
5	0	0	57	49	5	3	0	20	25	-2	7	0	17	12
6	0	0	44	39	6	3	0	15	16	0	7	0	33	27
7	0	0	32	25	7	3	0	15	6	1	7	0	11	18
8	0	0	29	28	8	3	0	5	8	2	7	0	29	27
-8	1	0	13	13	9	3	0	7	6	3	7	0	15	14
-6	1	0	7	12	-6	4	0	13	18	4	7	0	12	14
-5	1	0	20	25	-5	4	0	12	12	5	7	0	12	7
-4	1	0	29	37	-4	4	0	40	44	6	7	0	18	14
-3	1	0	22	31	-3	4	0	16	16	7	7	0	13	5
-2	1	0	57	49	-2	4	0	56	56	-1	8	0	14	10
-1	1	0	25	20	-1	4	0	31	37	0	8	0	30	23
0	1	0	34	42	0	4	0	81	71	1	8	0	18	14
1	1	0	6	14	1	4	0	32	26	2	8	0	26	17
2	1	0	43	39	2	4	0	68	69	3	8	0	8	14
3	1	0	28	26	3	4	0	44	46	5	8	0	13	13
4	1	0	27	37	4	4	0	67	77	3	9	0	9	9
5	1	0	17	7	5	4	0	45	37	4	9	0	6	9
6	1	0	24	29	6	4	0	32	23	-5	-8	1	13	10
7	1	0	11	12	7	4	0	11	12	-4	-8	1	10	9
8	1	0	18	13	8	4	0	8	6	-3	-8	1	10	14
-7	2	0	17	18	9	4	0	7	14	-2	-8	1	15	14
-6	2	0	12	16	-5	5	0	19	15	0	-8	1	13	12
-5	2	0	10	10	-4	5	0	12	16	-5	-7	1	17	10
-4	2	0	52	50	-3	5	0	21	19	-4	-7	1	10	10
-3	2	0	26	27	-2	5	0	12	8	-2	-7	1	17	20
-2	2	0	140	153	-1	5	0	21	17	-1	-7	1	16	17
-1	2	0	61	60	0	5	0	61	48	0	-7	1	8	10
0	2	0	179	183	1	5	0	18	12	1	-7	1	19	12
1	2	0	50	53	2	5	0	40	40	-6	-6	1	17	15
2	2	0	99	99	3	5	0	20	28	-5	-6	1	13	16
3	2	0	61	49	4	5	0	45	38	-4	-6	1	23	25
4	2	0	63	67	5	5	0	2	8	-3	-6	1	19	20
5	2	0	36	36	6	5	0	9	11	-2	-6	1	22	21
6	2	0	58	59	7	5	0	10	5	-1	-6	1	14	11
7	2	0	27	26	8	5	0	13	10	0	-6	1	8	9
8	2	0	25	20	-4	6	0	13	17	2	-6	1	16	17
9	2	0	6	9	-3	6	0	11	8	4	-6	1	16	14
-7	3	0	13	10	-2	6	0	13	20	-8	-5	1	13	11
-6	3	0	10	5	-1	6	0	8	9	-7	-5	1	15	12
-5	3	0	20	13	0	6	0	45	38	-6	-5	1	14	13
-4	3	0	16	23	1	6	0	27	23	-5	-5	1	7	12
-3	3	0	44	46	2	6	0	65	57	-4	-5	1	20	22
-2	3	0	27	23	3	6	0	17	23	-3	-5	1	30	33
-1	3	0	26	23	4	6	0	34	27	-2	-5	1	17	20
0	3	0	87	69	5	6	0	8	16	-1	-5	1	40	36

Fortsetzung Tabelle 46

H	K	L	FG	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
0	-5	1	22	14	-4	-1	1	16	7	4	2	1	47	55
1	-5	1	26	35	-3	-1	1	47	44	5	2	1	16	15
2	-5	1	13	16	-2	-1	1	41	22	6	2	1	37	31
3	-5	1	14	13	-1	-1	1	47	42	7	2	1	11	7
4	-5	1	9	11	0	-1	1	26	27	8	2	1	15	11
5	-5	1	9	12	1	-1	1	51	29	-6	3	1	5	5
-7	-4	1	10	9	2	-1	1	43	42	-5	3	1	15	16
-6	-4	1	23	27	3	-1	1	51	31	-4	3	1	10	11
-5	-4	1	19	23	4	-1	1	18	20	-3	3	1	18	8
-4	-4	1	46	37	5	-1	1	38	22	-2	3	1	9	12
-3	-4	1	7	11	6	-1	1	12	13	-1	3	1	49	43
-2	-4	1	22	25	8	-1	1	7	7	0	3	1	31	35
-1	-4	1	18	11	-8	0	1	13	8	1	3	1	60	57
0	-4	1	32	40	-7	0	1	5	7	2	3	1	42	29
1	-4	1	18	18	-6	0	1	7	9	3	3	1	71	70
2	-4	1	41	40	-5	0	1	19	19	4	3	1	24	30
3	-4	1	14	10	-4	0	1	28	29	5	3	1	17	11
4	-4	1	26	21	-3	0	1	21	19	6	3	1	16	18
5	-4	1	7	3	-2	0	1	54	46	8	3	1	15	19
-8	-3	1	8	12	-1	0	1	23	24	9	3	1	15	8
-7	-3	1	11	9	0	0	1	32	35	-6	4	1	15	10
-6	-3	1	17	17	1	0	1	6	19	-5	4	1	9	12
-5	-3	1	27	26	2	0	1	49	49	-4	4	1	25	21
-4	-3	1	8	9	3	0	1	31	29	-2	4	1	19	21
-3	-3	1	43	50	4	0	1	30	28	-1	4	1	17	15
-2	-3	1	26	24	5	0	1	17	10	0	4	1	30	37
-1	-3	1	52	45	6	0	1	25	23	1	4	1	25	17
0	-3	1	26	26	7	0	1	10	12	2	4	1	52	53
1	-3	1	30	36	8	0	1	18	15	3	4	1	27	19
2	-3	1	18	23	-7	1	1	18	13	4	4	1	44	38
3	-3	1	19	29	-6	1	1	11	8	5	4	1	6	10
4	-3	1	9	17	-5	1	1	23	20	6	4	1	27	27
5	-3	1	26	14	-4	1	1	17	14	7	4	1	18	18
6	-3	1	7	8	-3	1	1	28	32	-5	5	1	9	13
7	-3	1	15	13	-2	1	1	29	13	-4	5	1	6	5
-8	-2	1	14	11	-1	1	1	42	25	-3	5	1	25	25
-7	-2	1	16	19	0	1	1	5	15	-2	5	1	13	9
-6	-2	1	20	19	1	1	1	29	49	-1	5	1	40	27
-5	-2	1	16	20	3	1	1	55	57	0	5	1	18	15
-4	-2	1	17	20	4	1	1	22	15	1	5	1	31	37
-3	-2	1	24	28	5	1	1	28	27	2	5	1	18	11
-2	-2	1	67	76	6	1	1	19	16	3	5	1	21	16
-1	-2	1	41	34	9	1	1	14	5	4	5	1	8	14
0	-2	1	61	47	-6	2	1	16	17	5	5	1	46	29
1	-2	1	32	24	-5	2	1	11	5	6	5	1	19	24
2	-2	1	51	59	-4	2	1	38	36	7	5	1	23	16
3	-2	1	10	8	-3	2	1	17	18	8	5	1	10	8
4	-2	1	19	23	-2	2	1	48	58	0	6	1	26	27
6	-2	1	13	16	-1	2	1	39	35	1	6	1	22	12
-8	-1	1	9	8	0	2	1	47	48	2	6	1	42	41
-7	-1	1	16	12	1	2	1	27	35	3	6	1	18	17
-6	-1	1	12	6	2	2	1	51	55	4	6	1	31	30
-5	-1	1	37	21	3	2	1	39	36	5	6	1	19	11

Fortsetzung Tabelle 46

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
6	6	1	8	3	-1	-3	2	10	16	-5	4	2	15	19
7	6	1	14	5	0	-3	2	28	21	-4	4	2	18	20
8	6	1	16	15	1	-3	2	18	12	-3	4	2	21	26
9	6	1	12	14	2	-3	2	41	39	-2	4	2	18	20
-3	7	1	15	14	3	-3	2	17	23	-1	4	2	20	26
-2	7	1	7	6	4	-3	2	22	29	0	4	2	66	67
-1	7	1	16	15	5	-3	2	19	10	1	4	2	52	58
0	7	1	12	17	7	-3	2	10	7	2	4	2	145	143
1	7	1	8	11	-7	-2	2	15	18	3	4	2	54	48
2	7	1	13	7	-6	-2	2	16	18	2	-5	2	28	24
3	7	1	22	16	-5	-2	2	21	23	3	-5	2	17	21
4	7	1	20	20	-4	-2	2	19	17	4	-5	2	17	23
5	7	1	23	19	-1	-1	2	30	26	5	-5	2	10	11
6	7	1	14	11	0	-1	2	59	54	-7	-4	2	17	14
7	7	1	18	11	1	-1	2	43	40	-6	-4	2	29	28
8	7	1	12	12	2	-1	2	72	62	-5	-4	2	23	20
-1	8	1	7	9	3	-1	2	26	23	-4	-4	2	33	29
0	8	1	19	20	4	-1	2	19	27	-3	-4	2	29	26
2	8	1	17	18	5	-1	2	17	18	-2	-4	2	22	23
3	8	1	16	18	6	-1	2	22	20	-1	-4	2	21	25
4	8	1	11	4	7	-1	2	17	11	0	-4	2	58	54
6	8	1	17	11	8	-1	2	14	14	1	-4	2	42	37
7	8	1	12	14	-7	0	2	16	16	2	-4	2	66	62
1	9	1	14	12	-6	0	2	12	13	3	-4	2	23	20
2	9	1	9	8	-5	0	2	9	12	4	-4	2	18	22
3	9	1	14	10	-4	0	2	50	53	6	-4	2	4	10
4	9	1	8	8	-3	0	2	23	24	-3	-2	2	19	20
6	9	1	13	15	-2	0	2	128	133	-2	-2	2	68	62
-4	-7	2	16	16	-1	0	2	56	46	-1	-2	2	54	59
-2	-7	2	16	23	0	1	2	42	51	0	-2	2	147	148
-1	-7	2	7	7	1	1	2	24	23	1	-2	2	54	65
0	-7	2	17	15	2	1	2	51	60	2	-2	2	71	65
1	-7	2	7	6	3	1	2	44	37	3	-2	2	21	25
-6	-6	2	9	10	4	1	2	51	52	4	-2	2	19	21
-5	-6	2	16	16	5	1	2	17	12	5	-2	2	22	23
-4	-6	2	29	26	6	1	2	40	39	6	-2	2	18	21
-3	-6	2	17	17	7	1	2	11	12	7	-2	2	16	17
-2	-6	2	18	22	8	1	2	16	12	-7	-1	2	3	6
-1	-6	2	12	17	-7	2	2	8	8	-6	-1	2	12	19
1	-6	2	16	16	-6	2	2	24	22	-5	-1	2	11	10
2	-6	2	26	21	-5	2	2	26	25	-4	-1	2	17	19
3	-6	2	13	9	-4	2	2	60	59	-3	-1	2	9	12
-7	-5	2	5	2	-3	2	2	37	39	-2	-1	2	48	52
-6	-5	2	15	15	-2	2	2	63	59	0	0	2	168	178
-4	-5	2	23	27	-1	2	2	60	62	1	0	2	50	51
-3	-5	2	8	10	0	2	2	90	90	2	0	2	106	98
-2	-5	2	23	26	2	3	2	58	57	3	0	2	69	62
-1	-5	2	13	9	3	3	2	33	25	4	0	2	68	67
1	-5	2	14	12	4	3	2	49	49	5	0	2	39	44
-6	-3	2	16	19	5	3	2	10	14	6	0	2	63	67
-5	-3	2	8	5	6	3	2	17	16	7	0	2	27	26
-4	-3	2	29	30	7	3	2	11	13	8	0	2	25	25
-3	-3	2	20	18	8	3	2	12	16	9	0	2	7	9
-2	-3	2	18	16	9	3	2	8	4	-7	1	2	6	7

Fortsetzung Tabelle 46

H	K	L	FC	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
-6	1	2	16	12	-2	7	2	17	17	2	-3	3	18	25
-5	1	2	12	5	-1	7	2	15	15	3	-3	3	17	36
-4	1	2	37	34	0	7	2	28	24	4	-3	3	20	22
-3	1	2	16	16	1	7	2	13	7	5	-3	3	18	23
-2	1	2	45	56	2	7	2	10	11	6	-3	3	12	9
-1	1	2	39	37	3	7	2	12	13	-7	-2	3	10	8
1	2	2	43	55	4	7	2	23	20	-6	-2	3	6	14
2	2	2	158	165	6	7	2	24	26	-5	-2	3	18	17
3	2	2	57	55	8	7	2	17	20	-4	-2	3	21	27
4	2	2	133	140	-1	8	2	14	14	-3	-2	3	16	18
5	2	2	25	24	0	8	2	26	16	-2	-2	3	38	32
6	2	2	52	48	1	8	2	16	20	-1	-2	3	18	19
7	2	2	10	15	2	8	2	13	20	0	-2	3	28	26
8	2	2	12	17	4	8	2	19	28	1	-2	3	10	12
9	2	2	17	16	5	8	2	17	15	2	-2	3	19	19
-6	3	2	13	13	6	8	2	29	29	3	-2	3	21	21
-5	3	2	16	14	7	8	2	17	17	4	-2	3	31	28
-4	3	2	20	20	0	9	2	4	11	5	-2	3	8	4
-3	3	2	15	15	2	9	2	18	13	6	-2	3	18	20
-2	3	2	18	19	5	9	2	8	13	-7	-1	3	14	11
-1	3	2	24	27	6	9	2	7	17	-6	-1	3	8	14
0	3	2	66	56	-2	-7	3	8	5	-5	-1	3	24	20
1	3	2	40	31	-1	-7	3	15	7	-3	-1	3	16	21
4	4	2	70	71	0	-7	3	15	7	-2	-1	3	16	18
5	4	2	20	18	-4	-6	3	16	14	-1	-1	3	27	24
6	4	2	19	25	-3	-6	3	11	9	0	-1	3	22	22
7	4	2	21	20	-1	-6	3	7	7	1	-1	3	51	32
8	4	2	17	26	1	-6	3	6	12	2	-1	3	27	25
9	4	2	16	17	2	-6	3	13	12	3	-1	3	45	50
-4	5	2	7	9	-5	-5	3	13	4	5	-1	3	29	20
-3	5	2	18	14	-3	-5	3	17	13	6	-1	3	18	21
-2	5	2	21	19	-2	-5	3	19	15	8	-1	3	7	11
-1	5	2	17	16	-1	-5	3	26	17	-7	0	3	13	7
0	5	2	39	40	0	-5	3	23	15	-6	0	3	10	6
1	5	2	18	12	1	-5	3	14	10	-5	0	3	19	17
2	5	2	28	23	2	-5	3	17	21	-4	0	3	14	16
3	5	2	11	17	3	-5	3	8	5	-3	0	3	40	45
4	5	2	20	12	4	-5	3	8	10	-2	0	3	24	28
5	5	2	21	23	-6	-4	3	16	17	-1	0	3	23	15
6	5	2	29	21	-3	-4	3	18	17	0	0	3	79	58
8	5	2	17	14	-2	-4	3	22	24	1	0	3	33	18
-3	6	2	9	10	-1	-4	3	8	10	2	0	3	73	64
-2	6	2	17	17	0	-4	3	18	27	3	0	3	61	51
-1	6	2	21	19	1	-4	3	13	15	4	0	3	44	43
0	6	2	63	53	2	-4	3	22	21	5	0	3	21	19
1	6	2	40	40	3	-4	3	16	8	6	0	3	16	15
2	6	2	56	47	6	-4	3	6	8	7	0	3	14	10
3	6	2	21	24	-6	-3	3	10	6	-5	1	3	12	11
4	6	2	19	29	-5	-3	3	17	20	-4	1	3	10	5
5	6	2	30	26	-4	-3	3	19	21	-3	1	3	17	14
6	6	2	35	38	-3	-3	3	17	34	-2	1	3	9	9
7	6	2	24	21	-2	-3	3	18	21	-1	1	3	46	42
8	6	2	28	29	0	-3	3	47	52	0	1	3	28	24
9	6	2	16	13	1	-3	3	20	28	1	1	3	55	58

Fortsetzung Tabelle 46

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
2	1	3	40	22	1	5	3	19	6	-1	-6	4	9	13
3	1	3	72	75	2	5	3	10	7	0	-6	4	15	16
4	1	3	26	25	3	5	3	27	20	1	-6	4	15	14
5	1	3	19	17	4	5	3	18	17	-4	-5	4	12	10
6	1	3	16	21	5	5	3	40	36	-2	-5	4	6	7
7	1	3	22	15	6	5	3	17	16	-1	-5	4	5	5
8	1	3	16	21	7	5	3	20	17	0	-5	4	13	15
-5	2	3	15	15	8	5	3	17	13	1	-5	4	11	12
-4	2	3	20	20	9	5	3	7	6	2	-5	4	17	27
-3	2	3	15	11	10	5	3	10	11	-5	-4	4	7	7
-1	2	3	23	23	-4	6	3	8	5	-4	-4	4	9	8
0	2	3	61	49	-3	6	3	11	3	-2	-4	4	18	24
1	2	3	37	29	-2	6	3	16	12	-1	-4	4	27	24
2	2	3	54	55	-1	6	3	18	19	0	-4	4	41	47
3	2	3	30	33	0	6	3	17	19	1	-4	4	28	23
4	2	3	52	59	1	6	3	17	16	2	-4	4	18	23
5	2	3	9	6	2	6	3	19	21	3	-4	4	11	12
6	2	3	18	22	3	6	3	46	40	5	-4	4	11	14
8	2	3	13	15	4	6	3	20	14	-4	-3	4	12	9
9	2	3	8	3	5	6	3	18	10	-3	-3	4	15	6
-4	3	3	15	8	6	6	3	17	17	-2	-3	4	21	16
-3	3	3	15	26	7	6	3	19	18	0	-3	4	17	28
-2	3	3	19	17	8	6	3	16	21	1	-3	4	9	9
-1	3	3	39	38	-3	7	3	3	8	2	-3	4	22	29
0	3	3	51	58	-1	7	3	10	12	3	-3	4	19	13
1	3	3	60	64	0	7	3	14	12	4	-3	4	12	15
2	3	3	29	31	1	7	3	22	24	5	-3	4	10	12
3	3	3	75	80	2	7	3	12	11	6	-3	4	16	15
4	3	3	23	21	3	7	3	18	14	-6	-2	4	6	9
5	3	3	25	25	4	7	3	9	9	-4	-2	4	17	24
6	3	3	44	46	5	7	3	22	20	-3	-2	4	21	21
7	3	3	16	17	6	7	3	19	20	-2	-2	4	58	63
8	3	3	21	15	7	7	3	11	9	-1	-2	4	38	34
9	3	3	10	6	9	7	3	16	13	0	-2	4	54	51
10	3	3	8	13	-1	8	3	9	13	1	-2	4	20	25
-5	4	3	7	11	0	8	3	7	9	2	-2	4	22	22
-4	4	3	11	9	1	8	3	17	17	3	-2	4	30	25
-3	4	3	17	18	3	8	3	22	14	4	-2	4	35	37
-2	4	3	27	21	4	8	3	27	22	5	-2	4	24	22
-1	4	3	7	14	5	8	3	20	14	6	-2	4	30	35
0	4	3	41	45	6	8	3	18	22	7	-2	4	17	15
1	4	3	24	19	7	8	3	12	11	-6	-1	4	10	12
2	4	3	50	56	8	8	3	13	17	-4	-1	4	25	23
4	4	3	31	32	0	9	3	8	9	-2	-1	4	37	34
5	4	3	17	13	1	9	3	13	12	-1	-1	4	17	10
6	4	3	17	23	3	9	3	7	9	0	-1	4	30	33
8	4	3	26	22	4	9	3	10	16	1	-1	4	18	12
10	4	3	15	13	5	9	3	7	3	2	-1	4	20	23
-4	5	3	6	6	7	9	3	17	12	3	-1	4	8	13
-3	5	3	17	17	3	10	3	14	7	4	-1	4	47	33
-2	5	3	6	9	4	10	3	7	17	5	-1	4	20	16
-1	5	3	28	29	5	10	3	10	13	6	-1	4	24	25
0	5	3	19	22	-3	-6	4	5	8	7	-1	4	10	9

Fortsetzung Tabelle 46

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
8	-1	4	11	9	8	3	4	26	26	5	8	4	27	28
-6	0	4	12	17	10	3	4	16	12	6	8	4	18	16
-5	0	4	10	15	-3	4	4	11	12	7	8	4	11	12
-4	0	4	38	46	-2	4	4	31	31	8	8	4	9	11
-3	0	4	15	20	-1	4	4	42	30	9	8	4	11	12
-2	0	4	51	47	0	4	4	61	68	1	9	4	10	13
-1	0	4	28	31	1	4	4	39	37	2	9	4	17	17
0	0	4	75	64	2	4	4	61	63	3	9	4	9	13
1	0	4	32	27	3	4	4	28	22	4	9	4	12	13
2	0	4	68	69	4	4	4	71	68	5	9	4	7	5
3	0	4	46	47	5	4	4	28	34	6	9	4	8	7
4	0	4	72	83	6	4	4	53	52	8	9	4	10	11
5	0	4	48	45	7	4	4	16	19	4	10	4	15	15
6	0	4	35	34	8	4	4	39	43	5	10	4	10	12
8	0	4	6	7	10	4	4	13	15	6	10	4	4	9
-6	1	4	13	12	-4	5	4	10	10	7	10	4	7	10
-5	1	4	9	6	-3	5	4	9	4	-2	-5	5	8	6
-4	1	4	24	22	-2	5	4	21	19	-1	-5	5	9	8
-2	1	4	17	18	-1	5	4	18	18	0	-5	5	18	15
-1	1	4	16	12	0	5	4	42	36	-4	-4	5	8	11
0	1	4	27	29	1	5	4	6	10	-2	-4	5	17	18
1	1	4	22	26	2	5	4	19	12	-1	-4	5	11	16
2	1	4	49	49	3	5	4	17	20	0	-4	5	7	14
3	1	4	26	26	4	5	4	30	28	2	-4	5	7	8
4	1	4	45	38	5	5	4	18	13	3	-4	5	5	8
6	1	4	30	24	6	5	4	41	36	4	-4	5	11	10
7	1	4	19	14	8	5	4	25	24	-3	-3	5	7	8
8	1	4	11	6	-3	6	4	15	14	-2	-3	5	16	21
9	1	4	8	8	-2	6	4	27	27	-1	-3	5	13	6
-5	2	4	15	24	-1	6	4	21	23	0	-3	5	22	19
-4	2	4	17	15	0	6	4	31	25	1	-3	5	27	16
-3	2	4	20	28	1	6	4	28	27	2	-3	5	21	16
-2	2	4	17	18	2	6	4	18	25	3	-3	5	18	24
-1	2	4	16	15	4	6	4	54	54	5	-3	5	13	10
0	2	4	62	57	5	6	4	40	40	6	-3	5	13	13
1	2	4	47	43	6	6	4	64	56	-5	-2	5	11	6
2	2	4	130	132	7	6	4	22	27	-4	-2	5	16	16
3	2	4	50	54	8	6	4	17	11	-3	-2	5	16	20
4	2	4	71	65	-2	7	4	15	14	-2	-2	5	27	17
5	2	4	20	26	0	7	4	6	11	-1	-2	5	12	11
6	2	4	20	21	1	7	4	19	23	0	-2	5	10	6
7	2	4	21	25	2	7	4	21	23	1	-2	5	12	6
8	2	4	19	24	3	7	4	9	10	2	-2	5	23	27
9	2	4	16	17	4	7	4	16	18	4	-2	5	24	27
-4	3	4	10	10	5	7	4	13	10	5	-2	5	13	13
-3	3	4	17	16	6	7	4	22	22	-4	-1	5	7	12
-2	3	4	27	18	7	7	4	15	12	-2	-1	5	13	10
0	3	4	39	35	9	7	4	6	8	-1	-1	5	24	26
1	3	4	23	22	10	7	4	8	6	0	-1	5	21	21
2	3	4	45	54	-1	8	4	10	11	1	-1	5	39	31
3	3	4	22	19	1	8	4	10	6	2	-1	5	18	16
4	3	4	27	28	2	8	4	18	21	3	-1	5	30	29
5	3	4	18	14	3	8	4	26	28	4	-1	5	20	23
6	3	4	19	21	4	8	4	41	41	5	-1	5	7	10

Fortsetzung Tabelle 46

H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC
6	-1	5	15	19	-3	4	5	7	6	-3	1	6	10	8
7	-1	5	17	8	-2	4	5	21	21	-2	1	6	13	15
8	-1	5	12	11	-1	4	5	18	20	-1	1	6	11	14
-5	0	5	18	15	0	4	5	43	31	0	1	6	24	24
-4	0	5	13	10	1	4	5	7	8	1	1	6	20	19
-3	0	5	19	19	2	4	5	19	17	2	1	6	38	36
-2	0	5	10	7	3	4	5	16	13	3	1	6	16	17
-1	0	5	19	26	4	4	5	28	29	4	1	6	30	26
0	0	5	59	48	5	4	5	17	12	5	1	6	20	10
1	0	5	18	15	6	4	5	41	36	7	1	6	14	11
2	0	5	40	34	7	4	5	13	21	8	1	6	17	13
3	0	5	21	16	8	4	5	27	23	9	1	6	12	11
4	0	5	48	39	9	4	5	6	5	-3	2	6	6	8
6	0	5	7	11	-3	5	5	11	9	-2	2	6	16	25
7	0	5	11	6	-2	5	5	10	9	2	3	6	18	14
8	0	5	13	15	-1	5	5	7	2	3	3	6	42	35
-5	1	5	9	2	1	5	5	43	38	4	3	6	18	16
-3	1	5	25	23	7	6	5	12	17	5	3	6	17	7
-2	1	5	12	11	8	6	5	14	17	6	3	6	17	20
-1	1	5	38	34	9	6	5	10	10	7	3	6	20	17
0	1	5	17	11	-1	7	5	16	20	8	3	6	18	21
1	1	5	30	27	0	7	5	11	11	-3	4	6	15	15
2	1	5	17	16	1	7	5	22	24	-2	4	6	27	27
3	1	5	20	15	3	7	5	21	20	-1	4	6	21	32
5	1	5	49	36	4	7	5	11	11	0	4	6	30	24
6	1	5	20	18	7	7	5	29	30	1	4	6	27	22
7	1	5	23	21	8	7	5	16	17	2	4	6	17	22
8	1	5	11	7	9	7	5	17	21	3	4	6	18	23
-5	2	5	11	7	-1	8	5	10	12	4	4	6	51	52
-3	2	5	17	11	0	8	5	12	8	5	4	6	38	38
-2	2	5	19	22	1	8	5	10	6	6	4	6	61	61
-1	2	5	16	20	2	8	5	16	14	2	5	5	18	21
0	2	5	36	36	3	8	5	20	14	3	5	5	36	34
1	2	5	16	16	4	8	5	26	24	4	5	5	16	10
2	2	5	24	24	1	-4	6	10	10	5	5	5	55	52
3	2	5	10	12	2	-4	6	7	8	6	5	5	19	23
4	2	5	19	18	-3	-3	6	8	6	8	5	5	19	22
5	2	5	22	25	-1	-3	6	7	5	9	5	5	11	19
6	2	5	31	28	0	-3	6	10	10	10	5	5	19	18
7	2	5	7	4	1	-3	6	10	7	-3	6	5	11	11
8	2	5	18	16	2	-3	6	7	8	-2	6	5	16	15
-4	3	5	6	9	3	-3	6	12	8	0	6	5	7	13
-3	3	5	17	17	4	-3	6	16	16	1	6	5	19	19
-2	3	5	7	8	5	-3	6	13	10	2	6	5	27	19
-1	3	5	26	28	-3	-2	6	14	14	3	6	5	15	9
0	3	5	19	29	-2	-2	6	24	24	4	6	5	38	37
1	3	5	17	18	-1	-2	6	15	13	5	6	5	20	23
2	3	5	9	11	0	-2	6	12	16	6	6	5	25	27
3	3	5	25	29	1	-2	6	13	16	5	8	5	22	30
4	3	5	17	23	2	-2	6	19	24	6	8	5	12	21
5	3	5	39	36	3	-2	6	18	15	7	8	5	17	18
6	3	5	17	19	4	0	6	34	29	8	8	5	7	5
7	3	5	22	20	7	0	6	18	21	9	8	5	10	3
8	3	5	19	17	-4	1	6	9	11	1	9	5	10	8

Fortsetzung Tabelle 46

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
3	9	5	9	9	4	5	6	36	30	0	0	7	33	23
5	9	5	12	19	5	5	6	19	17	1	0	7	11	10
6	9	5	11	14	6	5	6	24	19	2	0	7	28	21
7	9	5	17	19	7	5	6	12	10	4	0	7	11	11
8	9	5	8	10	8	5	6	13	10	5	0	7	11	5
3	10	5	10	15	10	5	6	11	10	6	0	7	19	19
5	10	5	20	17	-2	6	6	7	11	-1	1	7	15	12
6	10	5	10	6	-1	6	6	17	10	0	1	7	6	13
7	10	5	8	6	2	6	6	31	29	2	1	7	12	10
-1	-4	6	15	16	3	6	6	15	21	3	1	7	22	19
0	-4	6	14	19	4	6	6	58	59	4	1	7	19	18
4	-2	6	30	34	5	6	6	23	33	5	1	7	24	19
5	-2	6	16	18	6	6	6	43	37	6	1	7	15	11
-3	-1	6	5	2	7	6	6	8	13	7	1	7	17	11
-2	-1	6	16	16	8	6	6	12	16	8	1	7	14	14
-1	-1	6	10	6	9	6	6	11	16	-3	2	7	10	6
2	-1	6	22	19	10	6	6	15	15	-2	2	7	15	18
3	-1	6	19	21	-1	7	6	7	11	-1	2	7	15	15
4	-1	6	25	28	0	7	6	16	12	0	2	7	26	20
5	-1	6	14	10	1	7	6	13	13	1	2	7	12	8
6	-1	6	18	13	2	7	6	22	23	4	2	7	22	26
7	-1	6	13	5	3	7	6	17	19	5	2	7	8	2
-3	0	6	11	7	4	7	6	21	19	6	2	7	24	27
-2	0	6	12	16	5	7	6	11	11	7	2	7	12	9
0	0	6	43	38	7	7	6	10	12	8	2	7	17	18
1	0	6	25	23	8	7	6	16	17	-3	3	7	6	8
2	0	6	62	61	10	7	6	15	13	-1	3	7	9	8
3	0	6	17	31	0	8	6	9	9	0	3	7	15	15
-1	2	6	20	18	1	8	6	16	14	1	3	7	20	23
0	2	6	58	55	2	8	6	28	25	3	3	7	16	19
1	2	6	37	34	3	8	6	16	23	4	3	7	9	11
2	2	6	52	46	4	8	6	18	15	5	3	7	22	19
3	2	6	18	15	7	8	6	17	21	6	3	7	20	19
4	2	6	19	25	8	8	6	26	24	7	3	7	12	8
5	2	6	29	34	2	9	6	16	14	8	3	7	11	10
6	2	6	34	37	5	9	6	9	10	9	3	7	17	17
7	2	6	24	23	3	10	6	7	9	-2	4	7	16	12
8	2	6	30	34	5	10	6	11	11	0	4	7	11	9
9	2	6	16	16	6	10	6	13	15	1	4	7	18	14
-4	3	6	5	7	7	10	6	16	19	2	4	7	21	22
-3	3	6	12	6	0	-3	7	14	7	4	4	7	16	20
-2	3	6	16	18	0	-2	7	17	13	5	4	7	12	13
-1	3	6	18	16	2	-2	7	16	20	6	4	7	22	22
0	3	6	16	15	4	-2	7	18	14	7	4	7	16	16
1	3	6	16	14	-2	-1	7	5	3	8	4	7	11	11
7	4	6	23	26	-1	-1	7	18	12	-1	5	7	15	14
8	4	6	17	20	1	-1	7	15	10	0	5	7	12	11
9	4	6	7	6	2	-1	7	17	18	1	5	7	22	23
-3	5	6	13	13	3	-1	7	12	7	2	5	7	7	15
-2	5	6	16	14	4	-1	7	9	11	3	5	7	20	16
0	5	6	7	11	5	-1	7	17	8	4	5	7	11	11
1	5	6	18	17	6	-1	7	12	12	5	5	7	10	11
2	5	6	27	19	-3	0	7	12	10	7	5	7	27	33
3	5	6	15	6	-1	0	7	7	7					

Fortsetzung Tabelle 46

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
9	5	7	16	20	2	2	8	13	18	5	9	8	6	6
-1	6	7	12	9	3	2	8	13	16	6	9	8	14	11
0	6	7	16	12	4	2	8	19	23	8	9	8	14	6
1	6	7	13	8	5	2	8	18	19	4	0	9	7	11
2	6	7	22	21	6	2	8	29	29	1	1	9	14	15
3	6	7	18	16	7	2	8	16	18	2	1	9	6	8
4	6	7	21	19	8	2	8	10	16	3	1	9	13	13
5	6	7	11	14	0	3	8	5	10	4	1	9	8	9
6	6	7	7	12	1	3	8	15	12	2	2	9	17	16
8	6	7	15	14	2	3	8	13	9	3	2	9	5	7
10	6	7	16	10	3	3	8	20	6	4	2	9	16	18
0	7	7	14	9	4	3	8	26	24	5	2	9	7	9
1	7	7	17	15	6	3	8	17	20	6	2	9	16	15
3	7	7	11	12	7	3	8	10	12	0	3	9	7	9
4	7	7	14	11	8	3	8	13	12	1	3	9	14	14
5	7	7	25	32	-1	4	8	10	11	2	3	9	7	9
6	7	7	11	16	0	4	8	7	14	3	3	9	11	13
7	7	7	31	29	1	4	8	9	10	5	3	9	8	11
9	7	7	16	13	3	4	8	26	21	6	3	9	11	12
10	7	7	13	14	4	4	8	40	36	7	3	9	17	15
1	8	7	12	14	5	4	8	26	26	8	3	9	13	11
2	8	7	16	16	6	4	8	18	20	1	4	9	8	9
3	8	7	9	16	7	4	8	11	9	2	4	9	16	19
5	8	7	16	17	8	4	8	11	13	3	4	9	10	14
6	8	7	16	13	9	4	8	12	9	6	4	9	6	7
7	8	7	7	5	0	5	8	12	7	7	4	9	7	7
8	8	7	17	15	2	5	8	16	14	8	4	9	12	12
3	9	7	16	19	3	5	8	18	19	1	5	9	10	9
5	9	7	17	21	4	5	8	25	21	4	5	9	7	7
6	9	7	5	10	5	5	8	20	23	7	5	9	17	17
7	9	7	16	12	6	5	8	13	11	8	5	9	8	10
8	9	7	6	9	7	5	8	17	14	1	6	9	10	15
6	10	7	15	13	8	5	8	6	5	2	6	9	16	13
0	-1	8	14	8	1	6	8	15	19	3	6	9	11	18
2	-1	8	14	13	2	6	8	27	23	6	6	9	11	9
3	-1	8	7	6	3	6	8	17	29	3	7	9	16	16
4	-1	8	11	12	4	6	8	17	11	4	7	9	6	12
-1	0	8	13	12	5	6	8	13	12	5	7	9	16	17
0	0	8	28	25	6	6	8	11	17	7	7	9	17	10
1	0	8	18	22	7	6	8	16	19	8	7	9	6	10
2	0	8	25	22	8	6	8	25	24	9	7	9	6	12
3	0	8	8	14	9	6	8	15	14	3	8	9	10	13
4	0	8	7	6	1	7	8	11	16	4	8	9	9	6
5	0	8	13	14	4	7	8	10	11	5	8	9	9	2
6	0	8	10	13	5	7	8	14	13	6	8	9	12	10
-1	1	8	8	7	6	7	8	15	10	8	8	9	15	12
0	1	8	18	13	8	7	8	18	12	5	9	9	8	4
1	1	8	6	6	9	7	8	8	10	7	9	9	7	11
2	1	8	16	15	2	8	8	7	7	3	3	10	13	9
4	1	8	10	8	4	8	8	7	12	4	3	10	16	14
5	1	8	10	9	6	8	8	23	22	5	3	10	9	11
6	1	8	17	12	7	8	8	18	19	3	4	10	16	17
0	2	8	24	22	8	8	8	29	29	4	4	10	14	15
1	2	8	15	11	9	8	8	13	15	5	4	10	10	9

F 3. Tabelle 47 Beobachtete und berechnete Strukturaktoren
von Ag_8GeTe_6

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	-1	1	46	36	-3	1	4	20	21	2	2	5	16	15
-1	0	1	44	38	-2	1	4	74	71	4	2	5	66	71
0	0	1	22	24	-1	1	4	41	46	-2	3	5	23	18
1	1	1	22	22	0	1	4	81	67	-1	3	5	84	84
0	-2	2	201	258	1	1	4	44	47	0	3	5	69	70
0	-1	2	77	78	2	1	4	81	56	1	3	5	62	65
1	-1	2	22	23	3	1	4	84	76	3	3	5	17	17
-1	0	2	73	68	-2	2	4	69	64	4	3	5	44	44
1	0	2	87	99	-1	2	4	64	65	-1	4	5	52	41
-1	1	2	18	17	0	2	4	103	111	0	4	5	46	51
1	1	2	41	40	1	2	4	73	58	2	4	5	68	79
2	2	2	167	158	2	2	4	193	266	3	4	5	44	42
0	-3	3	113	109	3	2	4	74	66	4	4	5	83	77
0	-2	3	19	18	0	3	4	75	58	1	5	5	50	49
0	-1	3	47	42	1	3	4	81	68	2	5	5	74	91
1	-1	3	82	69	2	3	4	75	74	3	5	5	48	60
2	-1	3	90	84	3	3	4	48	45	4	5	5	14	22
-3	0	3	114	109	0	4	4	145	157	5	5	5	116	120
-2	0	3	18	19	1	4	4	81	70	0	-6	6	61	66
-1	0	3	44	41	2	4	4	107	96	0	-5	6	25	27
1	0	3	106	114	3	4	4	87	83	0	-4	6	62	54
2	0	3	139	143	0	-4	5	42	32	1	-4	6	37	33
-1	1	3	79	79	0	-3	5	33	27	2	-4	6	43	39
0	1	3	102	104	1	-3	5	58	47	0	-3	6	49	47
1	1	3	69	79	2	-3	5	53	48	1	-3	6	24	27
2	1	3	19	16	0	-2	5	45	44	2	-3	6	47	39
-1	2	3	84	90	1	-2	5	32	34	3	-3	6	23	24
0	2	3	137	144	2	-2	5	53	52	0	-2	6	44	36
1	2	3	18	18	3	-2	5	24	23	1	-2	6	44	43
2	2	3	70	67	0	-1	5	67	66	2	-2	6	79	73
0	3	3	124	87	1	-1	5	72	64	3	-2	6	43	31
1	3	3	146	159	2	-1	5	48	44	4	-2	6	105	106
2	3	3	109	123	3	-1	5	91	84	0	-1	6	50	45
3	3	3	170	147	4	-1	5	56	43	2	-1	6	44	35
0	-4	4	112	131	-4	0	5	37	27	3	-1	6	50	50
0	-3	4	33	32	-3	0	5	29	28	4	-1	6	58	54
1	-3	4	19	20	-2	0	5	45	47	5	-1	6	27	25
0	-2	4	132	124	-1	0	5	65	72	-6	0	6	56	66
1	-2	4	78	65	2	0	5	44	37	-5	0	6	25	25
2	-2	4	74	70	3	0	5	75	69	-4	0	6	57	58
0	-1	4	82	72	4	0	5	50	51	-3	0	6	48	45
1	-1	4	45	49	-3	1	5	54	50	-2	0	6	43	39
2	-1	4	70	57	-2	1	5	31	31	-1	0	6	48	46
-3	0	4	31	29	-1	1	5	65	65	0	0	6	96	88
-2	0	4	129	123	1	1	5	79	69	1	0	6	40	41
-1	0	4	75	74	2	1	5	43	52	2	0	6	147	162
0	0	4	43	35	3	1	5	63	59	3	0	6	29	25
1	0	4	82	86	-3	2	5	50	50	4	0	6	105	91
2	0	4	107	114	-2	2	5	50	46	5	0	6	51	50
3	0	4	87	57	-1	2	5	42	34	-4	1	6	33	31

Fortsetzung Tabelle 47

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
-3	1	6	24	26	0	-2	7	46	36	4	4	7	34	37
-2	1	6	42	41	1	-2	7	22	19	5	4	7	35	43
0	1	6	40	34	2	-2	7	44	38	6	4	7	45	53
1	1	6	65	61	3	-2	7	28	24	-1	5	7	35	35
2	1	6	68	73	4	-2	7	40	33	0	5	7	17	23
3	1	6	43	39	1	-1	7	50	51	1	5	7	50	49
4	1	6	86	76	2	-1	7	26	32	2	5	7	23	24
5	1	6	54	49	3	-1	7	40	38	3	5	7	56	50
-4	2	6	40	38	4	-1	7	19	14	4	5	7	36	46
-3	2	6	42	37	5	-1	7	40	36	5	5	7	48	41
-2	2	6	72	75	6	-1	7	30	28	6	5	7	17	17
-1	2	6	40	38	-3	0	7	35	34	-1	6	7	26	30
1	2	6	68	61	-2	0	7	43	38	0	6	7	42	38
2	2	6	128	119	0	0	7	49	50	1	6	7	26	19
3	2	6	74	74	1	0	7	24	24	2	6	7	54	46
4	2	6	73	79	2	0	7	23	29	3	6	7	51	40
-3	3	6	21	24	3	0	7	22	18	4	6	7	45	51
-2	3	6	38	31	4	0	7	22	24	5	6	7	17	23
-1	3	6	46	47	6	0	7	50	39	6	6	7	54	55
0	3	6	27	24	-5	1	7	27	32	1	7	7	48	43
1	3	6	44	39	-3	1	7	39	37	2	7	7	16	23
2	3	6	74	77	-2	1	7	22	19	3	7	7	22	32
3	3	6	111	102	-1	1	7	52	49	4	7	7	22	25
4	3	6	73	71	0	1	7	23	27	5	7	7	26	34
5	3	6	47	32	1	1	7	48	49	6	7	7	27	24
-2	4	6	93	104	3	1	7	43	44	7	7	7	57	52
-1	4	6	52	53	4	1	7	48	44	0	-6	8	30	32
0	4	6	99	92	5	1	7	55	50	1	-6	8	20	18
1	4	6	82	76	6	1	7	27	24	0	-4	8	32	32
2	4	6	73	77	-2	2	7	38	38	2	-4	8	49	47
3	4	6	75	65	-1	2	7	23	30	3	-4	8	27	25
4	4	6	137	122	0	2	7	22	31	4	-4	8	52	56
5	4	6	71	70	1	2	7	15	16	0	-3	8	25	19
-1	5	6	21	20	2	2	7	44	55	2	-3	8	25	22
0	5	6	49	47	3	2	7	33	31	3	-3	8	22	23
1	5	6	53	47	4	2	7	53	51	4	-3	8	33	29
2	5	6	88	74	5	2	7	23	25	5	-3	8	18	20
3	5	6	45	39	6	2	7	54	43	0	-2	8	50	56
4	5	6	71	63	-3	3	7	27	30	1	-2	8	40	37
5	5	6	72	75	-2	3	7	29	28	2	-2	8	73	78
0	6	6	54	39	-1	3	7	36	38	3	-2	8	40	38
1	6	6	49	47	0	3	7	20	18	4	-2	8	58	52
2	6	6	106	106	1	3	7	42	43	5	-2	8	28	28
3	6	6	31	39	2	3	7	33	36	0	-1	8	29	23
4	6	6	155	152	3	3	7	31	37	1	-1	8	31	28
5	6	6	44	43	4	3	7	20	21	2	-1	8	37	38
1	-5	7	34	32	5	3	7	54	49	4	-1	8	37	34
2	-5	7	19	21	6	3	7	49	41	5	-1	8	25	28
2	-4	7	23	25	-2	4	7	35	35	6	-1	8	24	26
0	-3	7	34	36	0	4	7	21	28	-6	0	8	29	35
1	-3	7	42	38	1	4	7	45	47	-4	0	8	29	30
2	-3	7	22	20	2	4	7	52	51	-3	0	8	22	18
3	-3	7	26	31	3	4	7	19	23	-2	0	8	51	54

Fortsetzung Tabelle 47

H	K	L	FC	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	0	8	30	27	-2	5	8	25	26	3	0	9	28	27
0	0	8	93	94	-1	5	8	23	28	4	0	9	23	25
1	0	8	52	47	0	5	8	30	32	5	0	9	24	18
2	0	8	84	63	1	5	8	17	20	6	0	9	35	26
3	0	8	44	46	2	5	8	41	30	8	0	9	30	24
4	0	8	54	48	3	5	8	56	46	-5	1	9	22	25
5	0	8	38	35	4	5	8	57	51	-3	1	9	22	23
6	0	8	65	68	5	5	8	36	34	1	1	9	31	29
7	0	8	39	35	6	5	8	48	49	2	1	9	30	29
-2	1	8	38	36	7	5	8	31	32	3	1	9	37	38
-1	1	8	32	28	-2	6	8	34	32	4	1	9	19	19
0	1	8	48	51	-1	6	8	21	26	5	1	9	39	34
2	1	8	53	49	0	6	8	59	68	6	1	9	27	26
3	1	8	27	28	1	6	8	36	33	7	1	9	25	22
4	1	8	39	46	2	6	8	103	105	-4	2	9	20	22
5	1	8	17	16	3	6	8	43	44	-2	2	9	21	20
6	1	8	38	34	4	6	8	82	82	1	2	9	29	26
7	1	8	28	31	5	6	8	48	54	2	2	9	47	37
-4	2	8	41	43	6	6	8	49	60	3	2	9	23	20
-3	2	8	27	23	7	6	8	55	43	4	2	9	44	40
-2	2	8	67	78	0	7	8	35	36	5	2	9	27	28
-1	2	8	36	32	1	7	8	27	27	6	2	9	39	36
0	2	8	80	66	2	7	8	38	39	8	2	9	22	23
1	2	8	50	43	3	7	8	18	17	-1	3	9	29	30
2	2	8	44	36	4	7	8	43	39	0	3	9	32	28
3	2	8	43	40	5	7	8	29	32	1	3	9	36	37
4	2	8	76	79	6	7	8	54	48	2	3	9	21	19
5	2	8	40	36	7	7	8	21	21	3	3	9	51	46
6	2	8	102	106	0	8	8	60	65	4	3	9	25	30
7	2	8	39	40	1	8	8	41	38	5	3	9	46	37
-4	3	8	24	27	2	8	8	65	63	6	3	9	20	28
-2	3	8	37	41	3	8	8	39	41	7	3	9	37	33
-1	3	8	21	23	4	8	8	60	57	8	3	9	25	21
0	3	8	45	47	5	8	8	47	46	-1	4	9	22	24
1	3	8	28	30	6	8	8	87	80	0	4	9	25	25
2	3	8	43	44	7	8	8	52	56	1	4	9	20	18
3	3	8	34	29	8	8	8	104	90	2	4	9	42	38
4	3	8	58	44	1	-5	9	24	25	3	4	9	24	27
5	3	8	55	52	2	-4	9	22	20	4	4	9	42	41
6	3	8	44	40	0	-3	9	20	19	6	4	9	47	38
7	3	8	15	15	1	-3	9	25	21	7	4	9	26	22
-4	4	8	44	55	3	-3	9	22	22	8	4	9	37	36
-3	4	8	27	28	5	-3	9	26	30	-3	5	9	23	28
-2	4	8	50	50	0	-2	9	25	23	-1	5	9	25	25
-1	4	8	36	35	2	-2	9	22	16	0	5	9	27	19
0	4	8	54	49	1	-1	9	22	24	1	5	9	36	32
1	4	8	37	42	3	-1	9	32	30	2	5	9	27	29
2	4	8	78	78	4	-1	9	24	21	3	5	9	46	36
3	4	8	57	49	5	-1	9	30	29	5	5	9	41	33
4	4	8	113	125	7	-1	9	21	19	6	5	9	28	24
5	4	8	57	52	-3	0	9	20	16	7	5	9	44	37
6	4	8	82	84	-2	0	9	24	22	8	5	9	25	26
7	4	8	43	44	2	0	9	20	14	-2	6	9	16	18

Fortsetzung Tabelle 47

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
4	6	9	49	39	8	0	10	40	40	0	10	10	27	26
5	6	9	26	27	-2	1	10	28	30	2	10	10	41	43
6	6	9	53	38	0	1	10	27	24	3	10	10	33	34
7	6	9	24	23	2	1	10	20	24	4	10	10	54	55
8	6	9	40	39	4	1	10	28	28	5	10	10	41	38
-1	7	9	18	17	6	1	10	31	27	6	10	10	49	55
3	7	9	37	35	8	1	10	21	21	7	10	10	30	28
4	7	9	28	21	-4	2	10	32	41	8	10	10	43	48
5	7	9	46	39	-3	2	10	21	25	9	10	10	30	25
6	7	9	23	27	-2	2	10	37	38	3	-3	11	20	23
7	7	9	55	36	-1	2	10	25	24	1	-1	11	23	25
8	7	9	34	32	0	2	10	38	38	3	-1	11	25	27
0	8	9	25	26	1	2	10	21	22	5	-1	11	21	18
2	8	9	26	24	2	2	10	51	58	1	0	11	17	16
3	8	9	27	25	3	2	10	41	34	2	0	11	17	16
4	8	9	38	35	4	2	10	71	76	3	0	11	16	16
5	8	9	22	21	5	2	10	44	41	4	0	11	29	22
6	8	9	39	42	6	2	10	61	51	6	0	11	24	19
7	8	9	33	33	7	2	10	29	25	-1	1	11	21	25
8	8	9	34	34	8	2	10	41	35	0	1	11	17	17
1	9	9	28	24	9	2	10	18	22	1	1	11	26	27
3	9	9	36	28	-4	3	10	19	24	2	1	11	16	14
4	9	9	27	25	-2	3	10	17	20	3	1	11	27	22
5	9	9	27	25	0	3	10	26	24	5	1	11	19	20
6	9	9	32	26	2	3	10	40	34	7	1	11	23	24
7	9	9	19	18	3	3	10	35	32	9	1	11	21	22
0	-4	10	27	30	4	3	10	42	40	7	6	11	18	22
1	-4	10	21	22	5	3	10	20	19	8	6	11	29	32
2	-4	10	34	41	6	3	10	28	31	10	6	11	21	18
3	-4	10	22	26	8	3	10	29	31	1	7	11	23	23
4	-4	10	26	28	-4	4	10	25	29	3	7	11	33	26
0	-3	10	19	23	-2	4	10	28	29	5	7	11	23	19
0	-2	10	39	48	0	4	10	41	48	6	7	11	19	22
1	-2	10	26	32	1	4	10	30	28	9	7	11	23	26
2	-2	10	40	40	2	4	10	70	75	2	8	11	16	19
3	-2	10	21	23	3	4	10	41	42	3	8	11	19	14
4	-2	10	32	27	4	4	10	63	59	4	8	11	31	30
7	-2	10	24	24	5	4	10	37	34	6	8	11	29	33
8	-2	10	34	40	6	4	10	45	47	8	8	11	28	24
0	-1	10	28	30	7	4	10	27	30	10	8	11	25	25
2	-1	10	28	24	8	4	10	56	55	1	9	11	22	22
4	-1	10	19	18	9	4	10	30	32	2	9	11	17	15
8	-1	10	21	21	0	5	10	35	33	7	9	11	22	28
-4	0	10	26	29	1	5	10	24	23	9	9	11	30	24
-3	0	10	21	22	2	5	10	41	39	2	10	11	23	22
-2	0	10	43	48	3	5	10	22	19	4	10	11	26	26
-1	0	10	27	32	4	5	10	38	33	6	10	11	20	18
0	0	10	52	50	9	8	10	27	26	8	10	11	27	24
1	0	10	27	24	0	9	10	16	15	5	11	11	28	22
2	0	10	39	38	2	9	10	17	21	7	11	11	31	19
3	0	10	29	27	3	9	10	18	14	0	0	12	22	21
4	0	10	42	50	4	9	10	30	29	2	0	12	28	31
5	0	10	38	34	5	9	10	23	23	3	0	12	23	23
6	0	10	51	62	6	9	10	33	36	4	0	12	36	42
7	0	10	36	35	8	9	10	27	26	5	0	12	25	26

Fortsetzung Tabelle 47

H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC	H	K	L	FD	FC
6	0	12	29	34	10	6	12	32	37	8	8	13	18	18
8	0	12	19	21	11	6	12	19	20	12	8	13	25	21
2	1	12	23	25	2	7	12	17	17	5	9	13	21	20
3	1	12	18	21	4	7	12	29	29	7	9	13	21	18
4	1	12	28	26	5	7	12	19	20	8	10	13	21	28
6	1	12	21	18	6	7	12	35	34	6	12	13	19	21
8	1	12	16	17	8	7	12	21	20	8	12	13	21	24
0	2	12	25	31	0	8	12	20	20	4	4	14	29	32
1	2	12	21	24	2	8	12	34	36	5	4	14	23	23
2	2	12	43	47	3	8	12	25	26	6	4	14	35	38
3	2	12	29	31	4	8	12	51	52	7	4	14	25	24
4	2	12	40	41	5	8	12	30	29	8	4	14	30	31
5	2	12	20	21	6	8	12	52	48	4	5	14	22	24
6	2	12	32	32	7	8	12	21	20	6	5	14	25	25
8	2	12	34	37	8	8	12	35	41	3	6	14	19	22
9	2	12	24	24	9	8	12	26	25	4	6	14	34	38
10	2	12	33	38	10	8	12	41	42	5	6	14	24	26
0	3	12	22	24	11	8	12	28	31	6	6	14	29	34
1	3	12	19	21	2	9	12	24	23	7	6	14	21	16
2	3	12	28	28	4	9	12	27	29	8	6	14	21	29
3	3	12	18	17	6	9	12	25	23	10	6	14	26	30
4	3	12	28	20	8	9	12	28	25	4	7	14	24	23
6	3	12	23	23	10	9	12	30	36	6	7	14	17	15
8	3	12	27	29	2	10	12	34	36	10	7	14	22	29
10	3	12	25	24	3	10	12	26	24	4	8	14	27	30
0	4	12	35	42	4	10	12	35	38	6	8	14	20	28
1	4	12	26	28	6	10	12	33	37	7	8	14	18	21
2	4	12	39	41	7	10	12	21	24	8	8	14	29	35
3	4	12	25	22	8	10	12	42	42	9	8	14	29	28
4	4	12	32	34	9	10	12	33	36	10	8	14	37	36
5	4	12	21	23	6	11	12	21	19	8	9	14	27	29
6	4	12	48	48	8	11	12	27	31	10	9	14	25	24
7	4	12	29	29	6	12	12	31	36	6	10	14	28	31
8	4	12	53	53	7	12	12	26	30	7	10	14	27	27
9	4	12	29	30	8	12	12	39	35					
10	4	12	37	36	9	12	12	29	29					
0	5	12	22	27	2	2	13	16	12					
1	5	12	15	13	7	2	13	19	11					
2	5	12	19	18	8	2	13	20	16					
4	5	12	18	23	3	3	13	23	23					
6	5	12	34	36	5	3	13	25	22					
7	5	12	20	21	8	3	13	13	9					
8	5	12	30	27	6	4	13	24	19					
-1	6	12	18	19	8	4	13	19	19					
0	6	12	29	31	1	5	13	16	20					
1	6	12	20	19	3	5	13	22	23					
2	6	12	29	29	5	5	13	17	13					
3	6	12	24	23	4	6	13	21	20					
4	6	12	48	47	6	6	13	18	20					
5	6	12	33	32	12	6	13	22	22					
6	6	12	65	59	1	7	13	20	20					
7	6	12	36	34	9	7	13	22	19					
8	6	12	51	47	4	8	13	21	20					
9	6	12	24	22										

F 4. Tabelle 48 Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme
von Ag_8SiSe_6

d(beob.)	h k l	d(ber.)
6.3063	2 0 1	6.3186
3.8817	2 2 2	3.8823
3.6537	3 1 2	3.6541
3.6042	4 0 1	3.6382
	0 1 3	3.5786
3.3852	2 3 2	3.3870
3.0406	3 3 2	3.0399
2.9757	4 3 1	2.9745
2.9333	2 4 2	2.9321
2.8694	5 2 0	2.8646
2.7824	2 5 1	2.7825
2.7304	4 4 0	2.7321
2.7015	0 5 2	2.7020
2.6760	1 1 4	2.6746
2.6250	4 1 3	2.6223
2.6025	0 2 4	2.5987
2.5890	3 3 3	2.5882
2.5825	0 6 0	2.5826
2.5442	5 2 2	2.5423
2.5162	4 2 3	2.5164
2.4776	1 6 1	2.4819
2.4395	6 2 0	2.4386
2.4256	3 0 4	2.4304
2.3852	5 3 2	2.3867
2.3656	4 3 3	2.3653
2.3212	2 3 4	2.3204
2.2602	5 2 3	2.2600
2.2400	2 6 2	2.2383

Fortsetzung Tabelle 48

d(beob.)	h k l	d(ber.)
2.2252	1 4 4	2.2236
2.1837	1 0 5	2.1845
2.1477	5 3 3	2.1486
1.9872	5 2 4	1.9870
1.9492	5 6 1	1.9487
1.9123	8 1 0	1.9121
1.8175	4 5 4	1.8171
1.7245	8 4 0	1.7252
1.6630	6 1 5	1.6643
1.6437	0 9 2	1.6436
1.5271	1 10 1	1.5272
1.4579	10 2 2	1.4581
1.4197	10 4 1	1.4204
1.3328	9 2 5	1.3329
1.3228	4 11 0	1.3231
1.2853	12 0 0	1.2846
1.2594	4 3 8	1.2594
1.2529	12 0 2	1.2511
1.1872	5 4 8	1.1874
1.1132	12 4 4	1.1143

Die d.ber.-Werte wurden für das DIFFRAKTIONS-System mit
 $\lambda = 0.4212 \text{ \AA}$, $z = 12.43 \text{ \AA}$ und $c = 11.025 \text{ \AA}$ berechnet.

F 5. Tabelle 49 Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme der
zwischen -4° und 48°C stabilen Modifikation
von Ag_8GeSe_6

d(beob.)	h k l	d(ber.)
6.3660	0 1 1	6.3762
6.3186	1 0 1	6.3169
4.9259	1 1 1	4.9219
3.6493	2 0 1	3.6489
3.5030	1 2 0	3.5017
3.4734	2 1 0	3.4722
3.3360	1 2 1	3.3346
3.3104	2 1 1	3.3091
3.2960	1 0 3	3.2953
3.1885	0 2 2	3.1881
3.1586	2 0 2	3.1584
3.0376	1 1 3	3.0386
2.9484	1 2 2	2.9479
2.7594	2 2 0	2.7566
2.6737	2 2 1	2.6728
2.6522	2 0 3	2.6524
2.5760	1 0 4	2.5756
2.5449	0 3 1	2.5454
2.5234	1 2 3	2.5241
2.5128	2 1 3	2.5129
2.4799	1 3 0	2.4796
2.4596	2 2 2	2.4609
2.4479	1 1 4	2.4473
2.4177	1 3 1	2.4181
2.3916	3 1 1	2.3922
2.3337	3 0 2	2.3334
2.2416	0 2 4	2.2420
2.1979	2 2 3	2.1979

Fortsetzung Tabelle 49

d(beob.)	h k l	d(ber.)
2.1679	2 3 0	2.1683
2.1553	3 2 0	2.1566
2.1257	0 3 3	2.1254
2.1158	3 2 1	2.1158
2.1050	0 1 5	2.1050
2.0496	1 3 3	2.0496
2.0328	3 1 3	2.0338
2.0152	2 3 2	2.0153
1.9622	0 4 0	1.9631
1.9398	2 2 4	1.9401
1.8626	2 3 3	1.8631
1.8526	4 1 1	1.8521
1.8355	1 3 4	1.8358
1.8245	3 1 4	1.8245
1.7092	4 0 3	1.7092
1.6672	2 4 2	1.6673
1.6148	1 2 6	1.6154

Die d(ber.)-Werte wurden für das orthorhombische System mit $a = 7.7424(34) \text{ \AA}$, $b = 7.8524(34) \text{ \AA}$ und $c = 10.9247(48) \text{ \AA}$ erhalten.

F 6. Tabelle 50 Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme
von Ag_8SnS_6

d(beob.)	h k l	d(ber.)
6.2405	2 0 1	6.2300
6.1841	0 2 1	6.1817
5.7377	1 2 1	5.7324
3.9374	3 2 1	3.9364
3.7942	2 2 2	3.7970
3.6709	0 3 2	3.6729
3.6115	4 0 1	3.6056
3.4753	1 4 1	3.4752
3.2553	4 2 1	3.2551
3.2343	2 4 1	3.2344
3.1582	2 1 3	3.1601
3.1151	4 0 2	3.1150
3.0883	0 4 2	3.0908
3.0359	3 4 0	3.0402
3.0283	0 5 0	3.0275
2.9751	2 2 3	2.9758
2.8807	4 2 2	2.8806
2.8609	1 5 1	2.8621
2.8384	5 2 0	2.8395
2.7285	3 2 3	2.7294
2.6884	4 4 0	2.6916
2.6824	0 0 4	2.6783
2.6426	3 4 2	2.6440
2.6098	4 4 1	2.6105
2.5579	1 4 3	2.5607
2.5526	6 0 0	2.5527
2.5276	2 0 4	2.5281
2.5082	5 2 2	2.5088
2.4907	1 2 4	2.4912

Fortsetzung Tabelle 50

d(beob.)	h k l	d(ber.)
2.4682	4 2 3	2.4687
2.4570	0 6 1	2.4557
2.4518	6 1 1	2.4504
2.4202	6 2 0	2.4188
2.3931	2 6 0	2.3962
2.3584	6 2 1	2.3594
2.3236	5 4 1	2.3243
2.2561	1 6 2	2.2575
2.2212	5 2 3	2.2225
2.2100	2 5 3	2.2109
2.2043	6 2 2	2.2045
2.1842	0 4 4	2.1861
2.1037	3 5 3	2.1041
2.0752	6 4 1	2.0761
2.0617	0 2 5	2.0616
2.0414	1 6 3	2.0422
1.9885	1 7 2	1.9883
1.9786	4 5 3	1.9775
1.9131	3 2 5	1.9116
1.8963	7 4 0	1.8942
1.8454	5 5 3	1.8444
1.8268	8 2 1	1.8288

Die d(ber.)-Werte wurden für das orthorhombische System mit $a = 15.317(11) \text{ \AA}$, $b = 15.127(11) \text{ \AA}$ und $c = 10.713(8) \text{ \AA}$ erhalten.

F 7. Tabelle 51 Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme
von Ag_8SiS_6

d(beob.)	h k l	d(ber.)
6.1305	0 2 1	6.1279
6.0802	2 0 1	6.0858
5.6468	2 1 1	5.6459
3.8729	3 2 1	3.8691
3.7389	4 0 0	3.7421
3.2031	2 4 1	3.2119
3.1857	4 2 1	3.1937
3.0657	0 4 2	3.0639
3.0407	4 0 2	3.0429
2.9900	5 0 0	2.9936
2.9802	4 1 2	2.9831
2.8363	2 4 2	2.8355
2.8211	4 2 2	2.8229
2.7932	2 5 0	2.8002
2.6868	5 2 1	2.6898
2.6579	4 4 0	2.6598
2.6009	5 0 2	2.5979
2.5699	5 3 0	2.5740
2.5199	0 6 0	2.5209
2.5107	3 5 1	2.5111
2.4684	2 0 4	2.4678
2.4527	0 6 1	2.4507
2.4294	6 0 1	2.4266
2.4190	1 6 1	2.4185
2.4158	4 2 3	2.4167
2.3840	2 6 0	2.3890
2.3564	4 5 0	2.3525
2.3213	0 3 4	2.3207

Fortsetzung Tabelle 51

d(beob.)	h k l	d(ber.)
2.2979	4 5 1	2.2952
2.2195	2 3 4	2.2165
2.1871	6 3 1	2.1865
2.1768	5 2 3	2.1750
2.0428	0 6 3	2.0426
2.0319	6 0 3	2.0286
1.9578	6 2 3	1.9593
1.9489	3 7 1	1.9481
1.9156	1 3 5	1.9158
1.8840	6 3 3	1.8820
1.8682	4 4 4	1.8644

Die d(ber.)-Werte wurden für das orthorhombische System mit $a = 14.963(9) \text{ \AA}$, $b = 15.123(9) \text{ \AA}$ und $c = 10.464(7) \text{ \AA}$ erhalten.

F 8. Tabelle 52 Indizierung der Guinier-Pulveraufnahme
von Ag_8GeS_6

d(beob.)	h k l	d(ber.)
5.7138	2 1 1	5.7049
3.3863	4 2 0	3.3835
3.2236	4 2 1	3.2235
3.1964	0 2 3	3.1964
3.1278	1 2 3	3.1278
3.0865	4 0 2	3.0859
3.0570	0 4 2	3.0554
2.9959	1 4 2	2.9953
2.8112	5 2 0	2.8124
2.7022	3 2 3	2.7022
2.6628	4 4 0	2.6628
2.6155	3 4 2	2.6154
2.5857	4 0 3	2.5868
2.5323	1 4 3	2.5327
2.4839	5 2 2	2.4847
2.4648	2 5 2	2.4638
2.4284	6 1 1	2.4279
2.3662	2 6 0	2.3676
2.2311	1 6 2	2.2310
2.0551	6 4 1	2.0552
1.9607	5 4 3	1.9608
1.8937	3 2 5	1.9827
1.8771	7 4 0	1.8755
1.6291	3 2 6	1.6289

Die d(ber.)-Werte wurden für das orthorhombische System mit
a = 15.177(5) Å, b = 14.952(5) Å und c = 10.608(5) Å erhalten.

F 9. Tabelle 53 Indizierung der Simon-Guinieraufnahme von $\beta^I\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$

d(beob.)	h k l	d(ber.)
3.4806	3 1 1	3.4809
3.3328	2 2 2	3.3327
2.6473	3 3 1	2.6486
2.3554	4 2 2	2.3566
2.2204	3 3 3	2.2218
2.0392	4 4 0	2.0408
1.9496	5 3 1	1.9515
1.8235	6 2 0	1.8254
1.7591	5 3 3	1.7606
1.7388	6 2 2	1.7405
1.6148	7 1 1	1.6166
1.5014	5 5 3	1.5030
1.4415	8 0 0	1.4431
1.3317	7 5 1	1.3331
1.3227	6 6 2	1.3243
1.2893	8 4 0	1.2908
1.2657	7 5 3	1.2672

Die d(ber.)-Werte wurden für das kubische System mit $a = 11.545(2) \text{ \AA}$ erhalten.

F 10 Tabelle 54 Indizierung der Simon-Guinieraufnahme von $\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$

d(beob.)	h k l	d(ber.)
6.3180	0 0 1	6.3073
3.2935breit	0 2 1	3.3033
3.1717	-4 0 1	3.1727
3.1503	0 0 2	3.1536
2.9611	-4 1 2	2.9589
2.8827	1 2 1	2.8821
2.7052	-3 2 2	2.7071
2.6203	-4 0 3	2.6161
2.5512breit	-3 1 3	2.5450
2.5067	1 3 0	2.5071
2.4482	0 2 2	2.4467
2.3522breit	-1 0 3	2.3714
	-5 1 1	2.3452
2.3092	2 3 0	2.3096
2.2945	-5 1 3	2.2941
2.2678	-1 1 3	2.2678
2.2230	-3 3 1	2.2247
2.0991breit	-6 1 2	2.1022
1.9357	-6 1 1	1.9367
1.8424	-7 0 2	1.8441
1.7781	-6 2 1	1.7756

Die d(ber.)-Werte wurde für das monokline System mit $a = 13.180(13) \text{ \AA}$, $b = 7.754(8) \text{ \AA}$, $c = 8.092(8) \text{ \AA}$ und $\beta = 128.8^\circ$ erhalten.

F 11. Tabelle 55 Indizierung der Simon-Guinieraufnahme von Ag_8GeSe_6 ($48^\circ\text{-}75^\circ\text{C}$). "0"

d(beob.)	h k l	d(ber.)
6.3408	-1 0 1	6.3333
3.3082	-2 1 1	3.3078
3.1676	-2 0 2	3.1667
2.8103		
2.7452breit	2 2 0	2.7381
2.6414	0 2 3	2.6415
2.5147	0 3 1	2.5147
2.4523	1 3 0	2.4520
2.3793	3 1 1	2.3791
2.2392	-3 1 2	2.2399
2.1110	-3 0 3	2.1111
1.9390	0 4 0	1.9390
1.8535	3 0 4	1.8535
1.8277	-4 0 2	1.8285
1.7767	-1 4 2	1.7785
1.7336	2 4 0	1.7333
1.6714	3 2 4	1.6723
1.6531	-4 2 2	1.6538

Die d(ber.)-Werte wurden für das monokline System mit $a = 7.733(3) \text{ \AA}$, $b = 7.756(3) \text{ \AA}$, $c = 10.824(4) \text{ \AA}$ und $\beta = 90.79^\circ$ erhalten.

F 12. Tabelle 56 Indizierung der Simon-Guinieraufnahme von $\gamma^I\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$

d(beob.)	h k l	d(ber.)
6.3470	1 1 1	6.3459
3.3137	3 1 1	3.3140
3.1720	2 2 2	3.1729
2.5216	3 3 1	2.5216
2.4571	4 2 0	2.4577
2.2427	4 2 2	2.2436
2.1155	3 3 3	2.1153
1.9431	4 4 0	1.9430
1.8584	5 3 1	1.8579
1.7794breit	6 1 1	1.7830
1.7384	6 2 0	1.7379
1.6570	6 2 2	1.6570

Die d(ber.)-Werte wurden für das kubische System mit $a = 10.991(2) \text{ \AA}$ erhalten.

G Literaturverzeichnis

- 1) Parthé, Crystal chemistry of tetrahedral structures, Gordon and Breach, Paris 1964
- 2) Parthé, cristallographie des structures tétraédriques, Gordon and Breach, Paris 1972
- 3) Gorjunowa, Halbleiter mit diamantähnlicher Struktur, Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1971
- 4) Clemens Winkler, Chem.Ber. 19, 210 (1886)
- 5) Clemens Winkler, J.prakt.Chem. 2, Bd. 34 (1886)
- 6) Goldschmidt, Z.Krist. 45, 548 (1908)
- 7) Schneiderhöhn, Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten, besonders im auffallenden Licht. Selbstverlag d.Ges. Deutscher Metallhütten- und Bergleute, Berlin 1922
bzw.
Schneiderhöhn und Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie, Zweiter Band, S. 480-482, Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin 1931
- 8) Palacios und Salvia, Annal.Espan.Fis.y Quim. 29, 269 (1931)
- 9) Goldschmidt und Peters, Ges.d.wiss.Nachr., Math.-Phys.Klasse, Heft 2 (1933)
- 10) Cambi und Monselise, Gazz.chim.ital. 66, 696 (1936), 67, 748 (1937)
- 11) Hiller, Zentralbl.f.Mineral.Abt. A, S. 138 (1940)
- 12) Frondel, Dana's Syst. of Min. (ed 7) 1, 356 (1944)
- 13) Cambi und Elli, Atti Accad. Lincei 30, 11 (1961), 32, 142 (1962), 33, 315 (1962), 34, 284 (1963), 39, 87 (1965);
Cambi und Elli, Chimica industria 46, 1275 (1964), 47, 136 (1965)
- 14) Fiorentini Potenza und Elli, Atti Accad. Lincei 30, 902 (1961)
- 15) Hahn, Schulze und Sechser, Naturwiss. 52, 451 (1965)
- 16) Gorochoy und Flahaut, C.R.Acad.Sci.Paris C 264, 2153 (1967)
- 17) Gorochoy, Bull.Soc.Chim.France, 2263 (1968)
- 18) Boivin, Thomas und Tridot, C.R.Acad.Sci.Paris C 264, 1286 (1967)
- 19) Pistorius und Gorochoy, High Temp.- High Press. 2, 31 (1970)

- 20) Petzel, Diplomarbeit, München 1971
- 21) Pistorius und Gorochoy, High Temp.-High Press. 2, 31 (1970)
- 22) Range, Chemiker-Zeitung, 95, 3 (1971)
- 23) Nagel, Diplomarbeit, München 1975 und persönliche Mitteilung
- 24) Petzel, Dissertation, München 1974
- 25) Neubüser und Wondratschek, Kristall und Technik 1, 529 (1966)
- 26) Frueh, Z.Krist. 112, 44 (1959)
- 27) Cundy und Rollett, 'Mathematical Models', S. 56, Clarendon Press, Oxford 1954
- 28) Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, S. 4, Wiley Interscience, New York 1972
- 29) Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1973
- 30) Fohner, Hofman und Wiegers, J. less-comm. Metals 48, 251 (1976)
- 31) Rysanek, Laruelle und Katty, Acta Cryst. B32, 692 (1976)
- 32) Krebs und Mandt, Z.Naturforschg., erscheint demnächst
- 33) Rabenau und Rau, Philips technische Rundschau 3, 53 (1969/70)
- 34) Philipp, Datensammlung mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer durch das Programmsystem DST, Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München 1969
- 35) International Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England, Vol. I (1969), Vol. II (1967), Vol. III (1968)
- 36) Stout und Jensen, X-ray Structure Determination, The Macmillan-Company, London 1968
- 37) Frank und Kasper, Acta Cryst. 11, 184 (1958), 12, 483 (1959)
- 38) Dehlinger und Schulze, Z.Krist. 102, 377 (1940)
- 39) Laves, Naturwiss. 27, 65 (1939); Z.Krist. 73, 248 (1930)
- 40) Niggli und Brandenberger, Z.Krist. 79, 427 (1931)
- 41) Berry und Raynor, Acta Cryst. 6, 178 (1953)
- 42) Petrov, Orlov, Zaisev und Feigel'man, Fiz.Tverd.Tela (Leningrad) 17 (12), 3703 (1975)
- 43) Neubüser und Wondratschek, Tabellen der maximalen Untergruppen der Raumgruppen, Vorabdruck April 1969; Tabellen der minimalen Übergruppen der Raumgruppen, Vorabdruck Juli 1970

- 44) Bubenzer, Nitsche und Grieshaber, Acta Cryst. B32, 2825 (1976)
- 45) Susa und Steinfink, Inorg.Chem. 10, 1754 (1971)
- 46) krebs und Mandt, Z.Anorg. und Allg. Chemie 388, 193 (1972)
- 47) Grieshaber, Nitsche und Bubenzer, Mat. Res.Bull. 11, 1169 (1976)
- 48) Strock, Z.Phys.Chem. B25, 441 (1934), B31, 132 (1936)
- 49) Funke, Kalus und Lechner, Solid State Comm. 14, 1021 (1974)
- 50) Jost, J.Chem.Phys. 55, 4680 (1971)
- 51) Perrot und Fletcher, J.Chem.Phys. 50, 2344 (1969)
- 52) Van Gool, Fast Ion Transport in Solids, North-Holland Publish. Company, 1973, S. 201
- 53) Van Gool, J.of Solid State Chem. 7, 55 (1973)
- 54) Van Gool und Bottelberghs, J. Solid State Chem. 7, 59 (1973)
- 55) Roth, J. Solid State Chem. 4, 60 (1972)
- 56) Flygare und Huggins, J.Phys.Chem.Solids 34, 1199 (1973)
- 57) Boilot, Thery, Collongues, Comes und Guinier, Acta Cryst. A32, 250 (1976)

L e b e n s l a u f

Johanna Freiin Unterrichter von Rechtenthal

23.6.1948	geboren in Brixen (Südtirol, Italien) als erstes Kind des Rudolf von Unterrichter und seiner Frau Margit, geb. von Bersuder
1954-1959	Deutschsprachige staatliche Volksschule in Brixen
1959-1962	Deutschsprachige staatliche Mittelschule in Brixen
1962-1967	Deutschsprachiges staatliches Wissen- schaftliches Lyzeum in Brixen
Juli 1967	Abitur
1967-1972	Studium der Chemie an der Ludwig - Maximilians-Universität München
Oktober 1969	Diplomvorprüfung
Oktober 1971	Diplomhauptprüfung
November 1971- September 1972	Diplomarbeit bei Priv. Doz. K.-J.Range, München
Oktober 1972- Oktober 1976	Anfertigung der vorliegenden Dissertations- arbeit



Wappen der Freiherren Unterrichter von Rechtenthal

